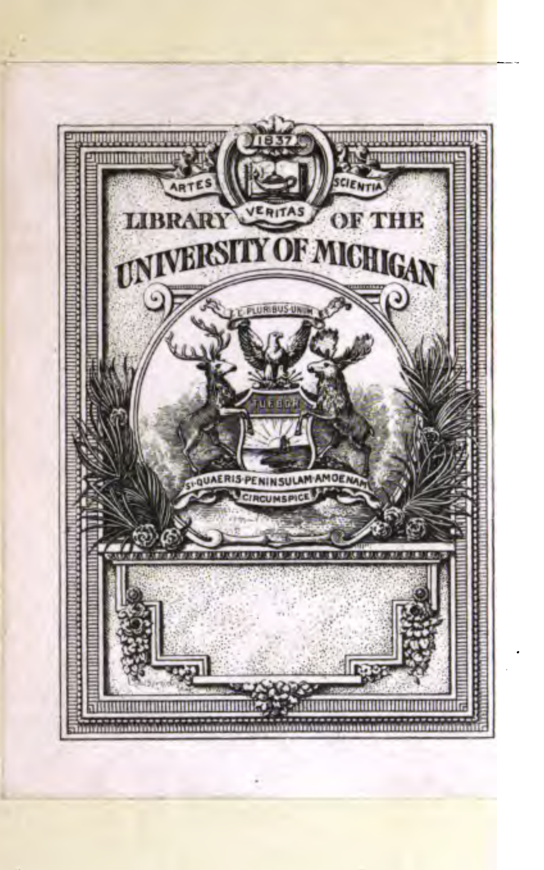

1837
ARTES
VERITAS
SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
TUEBOR
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE



Jahres-Bericht

über

die Fortschritte

der

physischen Wissenschaften;

von

Jacob Berzelius.

Eingereicht an die schwedische Akademie der Wissenschaften
den 31. März 1839.

Im Deutschen herausgegeben

von

F. Wöhler.

Neunzehnter Jahrgang.

Tübingen,
bei Heinrich Laupp.
1840.



Inhalt.

Physik.

		Seite
Der Schall.	Die Schwingungen der Luft in einer cylindrischen Röhre	1
	Akustische Interferenz-Erscheinungen	15
	Tönen des Zinks durch Temperaturwechsel	22
	Schall durch Elektromagnetismus hervorgebracht	22
Licht.	Cauchy's Versuche über die Undulations-Theorie	23
	Dispersion des Lichts	25
	Vorgeschlagener Versuch zur Entscheidung zwischen den beiden Lichttheorien	26
	Neuer Fall der Interferenz der Lichtstrahlen	29
	Eine besondere Art von Diffractions-Erscheinungen	31
	Diffractions-Erscheinung in einem Fernrohr	32
	Neue Interferenz-Erscheinung	34
	Berechnung der Hyperbeln in zweiaxigen Krystallen bei polarisirtem Lichte	35
	Absorption in doppeltbrechenden Medien	36
	Eigenthümlichkeit in der Bildung des Diamants	37
	Von den subjectiven Complementar-Farben	39
	Neue Art die subjectiven Farben hervorzubringen	43
Wärme.	Vergleichung zwischen den Angaben des Luft- und Quecksilber Thermometers	44
	Intermittente Ausdehnung der Körper durch die Wärme	49
	Übergang der Wärme von einem festen Körper zu einem andern	50
	Wärme leitendes Vermögen der Flüssigkeiten	51
	Von der Wärmemenge des Wasserdampfs	52
	Verhältniss zwischen Raum und Spannung des Dampfes	56
	Verhältniss zwischen der Spannung und der Temperatur des Dampfes	58
	Gesetz der Abnahme der Wärme mit der Entfernung	59
	Einfluss der Oberfläche auf das Strahlen der Wärme	61
	Polarisation der Wärme	65

		Seite
	Früheres Schmelzen des Schnees an den Baumstämmen	73
	Über die Sonnenwärme und die Temperatur des Weltraums	78
	Wärme, entwickelt durch Reiben	86
Elektricität.	Theorie ihrer Vertheilung	91
	Freie Elektricität ohne Propagations-Vermögen	101
	Neuer Condensator	102
	Verminderung des Leitungsvermögens der Metalle durch die Temperatur	104
	Luftleerer Raum ist ein Nichtleiter	108
	Leitungsvermögen der Flamme	109
	Theorie der Säule	113
	Vortheile eines langen Multiplicators	118
	Ursache der Verminderung der Wirkung der Säule	120
	Erregung elektrischer Ströme durch chemische Tendenz	129
	Fechner's Theorie des Galvanismus	132
	Funken der hydroelektrischen Ketten	134
	Dynamische und statische Menge von Elektricität von einem Milligramm Zink	137
	Oxydirbarkeit des Platins	141
	Theorie der trocknen Säulen	145
	Intensität einer isolirten Säule	148
	Vermögen der Elektricität, Wärme in den Metallen zu erzeugen	152
	Kälte-Erzeugung durch elektrische Ströme	153
	Neue Voltaische Combination	155
	Verbesserung des hydroelektrischen Apparats	157
	Thermoelektrische Ströme	158
	Neue thermoelektrische Säule	159
	Zerlegung des Wassers durch Thermoelektricität	159
	Inductions-Erscheinungen	160
	Neue Contact-Unterbrecher	165
Magnetismus.	Verbesserte magnetische Apparate	167
	Intensitäts-Variations-Instrumente	168
	Nordlicht	171
	Inductions-Inclinatorium	172

Chemie.

Allgemeine chemische Verhältnisse.	Biot, über die Anwendung der Polarisation des Lichts als Reagens	176
	Die katalytische Kraft	178
	Isomorphismus	183
	Specifische Wärme der Gase und Wärmeproduction durch Verbrennung	183
	Verbrennung von Sauerstoff und Salzbildern in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas	188
	Wirkung der Metallgewebe auf die Entzündung explodirender Gasgemische	188

		Seite
	Ursache der ungleichen Farbe verschiedener Körper bei ungleichen Temperaturen	189
	Versuch einer elektrochemischen Theorie	191
	Gesetz für fixe elektrolytische Actionen	194
	Specifisches Gewicht verschiedener fester und flüssiger Körper in Gasform	195
Metalloïde, ihre Oxyde und Säuren.	Schwefelphosphor	196
	Krystallisirter Chlorschwefel	197
	Verbindungen von Schwefelsäure mit Schwefelchlorid im Maximo	198
	Verbindungen von wasserfreier Schwefelsäure mit elektronegativen Chloriden	204
	Amide von schwefliger Säure und Kohlenoxyd	208
	Chlor-, Brom- und Jodstickstoff als Amide angenommen	210
	Atomgewicht des Kohlenstoffs	213
	Knallsäure	214
Metalle und ihre Verbindungen mit einfachen Körpern.	Verbrennung der Metalle in Chlorgas	214
	Empfindlichkeit verschiedener Metalle gegen Schwefelwasserstoff	215
	Verhalten der Metalle in Lösungen von Alkali	215
	Bereitung von kaustischer Baryterde	216
	Selenammonium und Tellurammonium	217
Einzelne Metalle.	Lanthan	218
	Eisen. Passiver Zustand desselben	220
	Eisenoxydul	221
	Neue Eigenschaft des Bleis	222
	Passiver Zustand des Wismuths	223
	Osmium-Iridium	224
	Iridium	225
	Selensäure	225
Salze.	Einfluss des Thaupunkts der Luft auf das Verwittern der Salze	226
	Constitution der Sauerstoffsalze	226
	Löslichkeit unlöslicher Salze in Ammoniak und Ammoniaksalzen	232
	Löslichkeit einiger schwefelsauren Salze in Alkohol	233
	Bildung von Hypochloriten	234
	Zersetzung der Chlorüre durch Glühen in der Luft	234
	Jodsaure und überjodsaure Salze	235
	Oxalsaure Doppelsalze	241
	Doppelsalze von Ammoniak mit Metalloxydsalzen	243
	Sonderbare Verbindung von Schwefelsäure mit Arsenikkupfer	244
	Salpetersaures Kali	245
	Kohlensaures Kali	246
	Borsaures Kali	247
	Wolframsaures Kali mit wolframsaurem Wolframoxyd	248
	Essigsaures Kali mit Jod	249
	Jodnatrium	249

Seite

Kochsalz mit oxalsaurem Ammoniak und mit freier Oxalsäure 250
Salpetersaures Natron. Anwendung desselben zur Bereitung von Salpetersäure 250
Phosphorsaures Natron enthält oft Arsenik 251
Kieselsaures Natron 251
Natron verbunden mit Thonerde und mit Eisenoxyd 252
Essigsaures Lithion 253
Ammoniaksalze. Jodammoniak 253
Jodcyanammoniak 254
Chlorcyanammoniak 255
Bromcyanammoniak 255
Salpetersaure Baryterde 255
Schwefelsaure Kalkerde 255
Neue basische schwefelsaure Thonerde 256
Metallsalze. Jodzink 256
Chlorzink-Ammoniak 257
Schwefelsaures Zinkoxyd-Ammoniak 258
Cyaneisenverbindungen 259
Verbrennungs-Producte der Cyaneisenverbindungen mit alkalischen Cyanüren 260
Basisches schwefelsaures Eisenoxyd 261
Doppelsalz von kohlensaurem Bleioxyd mit kohlensaurem Natron 262
Salpetersaures und oxalsaures Bleioxyd 262
Kupferchlorid-Ammoniak 263
Schwefelcyankupfer 263
Salpetersaures Kupferoxyd-Ammoniak 264
Knallkupfer 264
Cyanquecksilber mit Chlorüren 264
Quecksilbersuperjodid 265
Quecksilbersulfocyanid mit Schwefelcyankalium 265
Salpetersaures Quecksilberoxyd und Verbindungen davon mit Ammoniak 266
Salpetersaures Quecksilberoxydul 266
Borsaures Quecksilberoxyd 267
Goldcyanür 267
Chlorrhodium-Natrium 268
Neue Klasse von Platinsalzen 269
Schwefligsaures Platinoxyd 273
Jodantimon 274
Jodchrom 275
Chlorchrom 275

Analytische Methoden.
Analyse der alkalihaltigen Silicate mit Fluorwasserstoffsäure 276
Scheidung der Strontianerde von Baryterde und Kalkerde 277
Scheidung des Broms von Chlor bei Analysen 277
Reactionen für die Salzbilder und ihre salzartigen Verbindungen 278
Quantitative Scheidung des Jods von Chlor 278

		Seite
	Scheidung des Fluors bei Mineralanalysen	278
	Scheidung des Mangans von Eisen, Nickel, Kobalt und Zink	279
	Scheidung des Bleioxyds von den Antimonsäuren	280
	Scheidung des Kupfers von Arsenik	281
	Analyse des Gusseisens und Stabeisens	281
	Analyse der Schwefelmetalle	288
Apparate.	Spirituslampen	289
	Trocken-Apparat	290

Mineralogie.

	Specifisches Gewicht von Mineralien	291
Neue Mineralien.	Trombolith	291
	Allomorphit	291
	Anauxit	291
	Polyhydrit	292
	Serbian	292
	Violan	292
	Tombazit	292
	Leberblende	293
	Volborthit	294
	Warwickit	294
	Gigantholit	295
	Deweylit	297
Bekannte Mineralien.	Diamant	297
	Zinkblende	297
	Schwefelkies, Verwitterungs-Producte desselben	298
	Rothgülden	298
	Selenquecksilber	299
	Eisenrose	299
	Agat, Farbe desselben	299
	Sassolin	300
	Olivin	300
	Kupfersilicat	301
	Eisenoxydulsilicat	301
	Giesekit	302
	Natronspodumen	302
	Natrolith und Cancrinit	302
	Comptonit	303
	Gmelinit	303
	Idocras	304
	Diallag	305
	Lepidolith und Lithionglimmer	305
	Arfvedsonit	306
	Achmit	307
	Tantalit	308
	Chromsaures Bleioxyd	309
	Calstronbaryt	309

	Seite
Emmonit	310
Schwefelsaure Thonerde	310
Eisenoxydul-Alaun	310
Manganoxydul-Alaun	311
Basisches schwefelsaures Kali-Eisenoxyd	311
Steinkohlen, Lignit und Torf	312
Eigenthümliche Steinkohle von Fünfkirchen in Ungarn	312
Schererit	313
Erdharze	314
Hatchetin	315
Middletonit	315
Ozokerit	316
Retinasphalt	316
Guayaquilit	319
Bergtheer	320
Petroleum	321
Sumpferz aus huminsaurem Eisenoxyd	321
Schwedische Sumpf- und Seeerze	322

Pflanzenchemie.

Allgemeine vegetabilisch-chemische Verhältnisse.	Veränderung der Samen in Wasser	325
	Elektrischer Strom während der Vegetation	326
	Absorption von Stickgas während der Vegetation	326
	Stickstoffgehalt im Viehfutter, Princip zur Vergleichung seines relativ ernährenden Vermögens	332
	Analyse organischer Körper. Geschmolzenes Chlorcalcium	333
	Vergleichung des Gebrauchs von einem Kork mit dem Gebrauch eines ausgezogenen Verbrennungsrohrs und Verbindung mit Kautchuk	334
	Beobachtungen bei der Bestimmung des Stickstoffgehalts	335
	Neue Verbrennungs-Methoden	339
	Radicale organischer Oxyde	343
	Die Substitutionstheorie	361
	Versuche zur Begründung einer neuen Theorie über die Zusammensetzung der pflanzensauren Salze	377
	Mekonsäure	377
	Komensäure	378
	Brenzcitronensäure	379
	Citronensäure	379
	Cyanursäure	380
	Asparaginsäure	381
	Galläpfelsäure	382
	Eichengerbsäure	382
	Weinsäure	385
	Äpfelsäure und ihre Salze	385
	Basische Eisensalze von einigen Pflanzensäuren mit Cyaneisenkalium	389

		Seite
	Essigsäure, specifisches Gewicht der gasförmigen wasserhaltigen	389
	Weinsäure	389
	Traubensäure	397
	Aconitsäure	398
	Künstliche Aconitsäure	401
	Zuckersäure (Scheele's künstliche Äpfelsäure)	402
	Chinasäure	404
	Metamorphosen der Chinasäure	406
	Chinoyl. Chinon	407
	Benzoëschwefelsäure	408
	Pectinsäure	410
	Wirkung des Chlors auf Pflanzenbasen	426
	Thalleiochin	430
	Rusiochin	431
	Sabadillin	432
	Corydalin	433
	Cissampelin	433
	Chelidonin und Pyrrhopin	433
Indifferente Pflanzenstoffe.	Stärke	436
	Xyloïdin	437
	Jodstärke	439
	Zucker	440
	Stärke- oder Traubenzucker und Harnzucker	448
	Gummi	466
	Pflanzenzellen und Holz	468
	Suberin	469
	Pflanzeneiweiss und Synaptas	470
	Fette Öle	472
	Cocin und Cocinsäure	476
	Wachs	477
	Flüchtige Öle. Zusammensetzung einiger derselben	480
	Terpenthinölhydrat	484
	Nelkenöl	485
	Zimmetöl	487
	Flüchtiges Öl aus den Blumen von Syringa vulgaris	489
	Fuselöl aus Kartoffeln	489
	Perubalsam	490
	Harze. Zusammensetzung derselben. Betulin	491
	Elemi	492
	Copaivaharz	493
	Silvinsäure	493
	Anthiarharz	494
	Farbstoffe	496
	Indigo	496
	Upas Anthiar	497
	Anthiarin	497
	Sinapin	499
	Erucin	502
	Senfsäure	502

	Seite
Salicin	503
Phloridzin	522
Phloretin	530
Phloretinsäure	536
Phloridzeïn	539
Mekonin	546
Pikrotoxin	546
Piperin	546
Imperatorin	546
Orcin	547
Salzsaures Thein	551
Cetrarin	551
Gentianbitter	552
Gährung und freiwillige Zerstörung organischer Stoffe	552
Hefe	556
Alkohol. Constitution desselben	558
Äther	559
Äthyl	560
Ätherbildung	560
Valeriansaures Äthyloxyd	561
Ätherol und Weinöl	562
Aldehyd	564
Veränderungen des Acetylchlorids durch Chlor	565
Alkohol und wasserfreie Schwefelsäure	568
Producte der Fäulniss. Quellsäure	570
Torf	570
Producte der trocknen Destillation. Holzgeist	574
Lignon	575
Xylit	575
Katalyse der Methylverbindungen. Methol.	577
Formomethylal	579
Verbindungen von Methyloxyd mit Säuren, behandelt mit Chlor	580
Essiggeist	581
Önyloxyd	582
Önylchlorür	584
Önyljodür	586
Schwefelönyl	586
Schwefelsaures Önyloxyd	587
Önyloxydphosphorsaures Natron	589
Önyloxydunterphosphorige Säure	590
Önol	592
Pteleyl	594
Salpetrigsaures Pteleyloxyd	598
Önoloxyd, Pteleyl-Aldehyd	599
Mesitic-Chloral	601
Essigalkohol mit Platinchlorid	603
Dumasin	606
Destillationsproducte von Harz	608
Harznaphtha	610

Seite
Harzöl 614
Naphthalin 621
Flüchtige Brandöle aus Harz 624
Idrialin, Destillations-Product von Bernstein 628
Destillations-Producte von Elaidin 628
Öle in trockner Destillation mit Schwefel u. s. w. 629
Rhodizinsäure 630
Pflanzenanalysen 633
Verwandlung organischer Stoffe in der Erde 633

Thierchemie.

Vermögen der Nervenkraft, feine Nadeln von weichem Eisen zu magnetisiren 636
Elektrische Ströme bei lebenden Thieren 637
Können Thiere Stickstoff aus der Luft aufnehmen? 637
Bestandtheile des Bluts 639
Erythroprotid 657
Protid 660
Hämatin 661
Neue Analyse des Bluts 666
Lymphe 667
Galle 668
Acide choleïque 669
Gallensteine und Cholesterinsäure 683
Cholesterin 684
Leberthran 685
Harn 685
Harnstoff a) in der Nierensubstanz 688
b) im Blute 689
Verbindungen des Harnstoffs mit Säuren 690
Zusammensetzung der Salze des Harnstoffs 694
Harnsäure 695
Purpursäure 697
Harnbenzoësäure. Ansichten von ihrer Zusammensetzung 701
Harnzucker 705
Cystin 706
Xanthin 708
Harnsteine 708
Knochen. Ungleicher Gehalt derselben an Knorpel 710
Samenflüssigkeit 714
Milch 714
Gährung des Milchzuckers 719
Essbare Schwalbennester 720
Cantharidin 720
Schmetterlings-Excremente 720
Leim 721
Chondrin 722
Leimzucker 723
Leim mit Chlor 729

Geologie.

	Seite
Neptunische Ansichten von der Bildung der Urgebirge	736
Organische Überreste in Urgebirgsarten	744
Kaolin	746
Gänge, Krystallisation darin	750
Vulkanische Gebirgsarten	751
Bunter Sandstein	754
Senkung der dalmatischen Küste	754
Geröllefluth	756
Erdeis in Nordamerika	758
Seewasser	759

Physik *).

Der Schall. Die Schwingungen der Luft in einer cylindrischen Röhre.

Euler und Lagrange haben schon seit langer Zeit das Gesetz für die Bewegung einer kleinen Schwingung, die sich in einem elastischen Medium durch eine prismatische Röhre von unbegränzter Länge fortpflanzt, bestimmt; dagegen ist das damit so nahe stehende Problem, die Bewegung einer Luftschwingung in einer Röhre von begränzter Länge zu bestimmen, nicht auf eine so befriedigende Weise gelöst worden, weder für den Fall einer offenen Röhre, noch für solche die an dem einen Ende durch einen irgend dehnbaren Stoff geschlossen sind. In der Absicht eine vollkommenere Theorie für diesen Theil der Anwendung der Mathematik auf die Naturlehre aufzustellen, hat Hopkins **) Versuche vorgenommen, die er in einer Abhandlung mitgetheilt hat. Wir können hier nur die allgemeinen Resultate anführen.

*) Ich habe hier zu bemerken, dass der physikalische Theil dieses Jahresberichts von einem Mitglied der physikalischen Klasse der Akademie der Wissenschaften, dem Baron Fabian Wrede, der auf meinen Antrag gefälligst ihn übernommen, verfasst worden ist.

**) Poggendorff's Annalen XLIV, 246 und 603.

Die physikalischen Bedingungen, welche von Euler und von den meisten, welche diese Frage berührt haben, vorausgesetzt worden sind, bestehen darin, dass die Lufttheilchen, die sich in dem geschlossenen Ende einer Röhre befinden, zu jeder Zeit in Ruhe verbleiben, und dass in dem offenen Ende einer Röhre niemals eine Verdichtung stattfindet. Die erste dieser Bedingungen umfasst zugleich die Voraussetzung, dass der Stoff, vermittelst welchen die Röhre geschlossen ist, eine absolute Festigkeit besitze, was streng genommen nicht richtig sein kann, was aber in den Beobachtungen doch nicht zu einem merkbaren Fehler führt.

Die zweite Bedingung setzt voraus, dass sowohl während der ganzen Dauer der Schwingungen, als während der vollkommenen Ruhe, die Luft innerhalb und ausserhalb des offenen Endes der Röhre eine gleiche Dichtigkeit besitze. Dieses scheint nicht einmal annährend richtig sein zu können, denn es wäre schwer einzusehen, wie an dem offenen Ende der Röhre eine Schallwelle entstehen und von da sich in der umgebenden Luft fortpflanzen könnte; ferner scheint die erwähnte Annahme ganz im Widerspruch zu sein mit dieser Thatsache, dass der Schall plötzlich und zugleich mit der Vernichtung der Ursache seiner Entstehung aufhört. Dieser Einwurf hat eben Poisson veranlasst, eine andere Bedingung anzunehmen, die sowohl für eine offene als für eine geschlossene Röhre anwendbar wäre. Sie besteht darin, dass an dem offenen Ende der Röhre, während der ganzen Dauer der Schwingungen, eine constante Beziehung stattfindet, zwi-

schen der Schnelligkeit der Lufttheilchen, in jedem Augenblick, und ihrem Verdichtungsgrad, und dass diese Beziehung von der Beschaffenheit des Stoffes abhänge, mit welchem die Luft an dem Ende der Röhre in unmittelbarer Berührung steht. — Auch Challis hat im 3ten Bande der *Transactions of the Cambrige phil. Society* eine Abhandlung eingerückt, in welcher er die Erscheinungen, die am Ende einer geschlossenen oder offenen Röhre oder tönenden Pfeife stattfinden, in Betrachtung zieht; doch war diese Bestimmung für Challis eher eine Nebensache als ein Hauptzweck. Er nimmt an, dass ein Impuls, der in einer cylindrischen Röhre fortläuft, an dem andern Ende, wenn dieses geschlossen ist, mit unveränderter Intensität, zurückgeworfen wird, dass er aber, wenn die Röhre im Gegentheil offen ist, in die umgebende Luft ausläuft, ohne dass irgend eine Undulation in die Röhre zurückgeworfen wird. Zu diesen Theorien bemerkt Hopkins dass, nach Euler, die Schnelligkeit oder die Verdichtung der Lufttheilchen, an dem Ende der Röhre eine constante von der Zeit unabhängende Grösse habe; dagegen nimmt Poisson das Verhältniss zwischen der Schnelligkeit und der Verdichtung als constant an, da es doch nicht wahrscheinlich ist, dass diese Grösse von der Zeit ganz unabhängig sein könne, woneben alle obenerwähnten Annahmen gleich willkürlich sind und die Bestätigung durch die Erfahrung bedürfen. Hopkins's Untersuchungen haben auch gezeigt, dass keine dieser drei angeführten Hypothesen mit der Beobachtung genug übereinstimmte, um vollkommen Genüge zu leisten. Ihre Unzulänglichkeit

ist besonders nicht zu verkennen, in der Lage der Knoten oder der Punkte, wo ein Minimum der Schwingung in einer offenen Röhre stattfindet. Nach Euler's Hypothese sollten diese Knoten Stellen vollkommener Ruhe sein, und genau um $\frac{1}{4}\lambda$, oder um den vierten Theil der Länge einer Schallwelle, von dem offenen Ende der Röhre entfernt sein. Poisson giebt den Knoten genau dieselbe Lage, allein sie sind nach seiner Meinung Punkte, wo ein Schwingungsminimum, nicht aber vollkommene Ruhe stattfindet. Nach Challis Hypothese würde in dem gegenwärtigen Falle folgen, dass keine Knoten stattfinden, in so fern sie nicht von den Schwingungen in der Röhre selbst hervorgebracht werden. Es ist leicht einzusehen, dass diese Unzulänglichkeit von einer nicht unbedeutenden Wirkung sein kann. Hopkins hat gezeigt, dass die Theorie verallgemeint werden könne, indem man Bedingungen voraussetzt, die weniger beschränkt sind, als die seiner Vorgänger. Man kann nur durch das Studium der in dem theoretischen Theile seiner Abhandlung vorkommenden Rechnungen, von welchen wir hier keinen Auszug mittheilen können, zu einer genauen Kenntniss dieser Bedingungen gelangen. Die Folgerungen die aus den Rechnungen hervorgehen sind folgende: 1) in einer Röhre, deren Ende offen ist, entsteht durch die Schwingungen der Luft eine Reihe Knoten, deren gegenseitige Entfernung $\frac{1}{2}\lambda$, oder die $\frac{1}{2}$ der Länge einer Schallwelle ist, die Entfernung aber, des an dem offenen Ende zunächst stehenden Knotens, ist weit geringer als $\frac{1}{4}\lambda$, so dass die ganze Knotenfolge dem offenen Ende der Röhre näher gelegen

ist, als es Euler und Poisson ihren Untersuchungen nach angegeben haben. Die Entfernung jedes einzelnen Knotens von dem offenen Ende der Röhre ist unabhängig von der Länge dieser letzteren. 2) Ist das Ende der Röhre geschlossen, so bleibt doch die gegenseitige Entfernung der Knoten gleich $\frac{1}{2}\lambda$. Der Abstand des dem geschlossenen Ende zunächst stehenden Knotens ist $\frac{1}{2}\lambda$, oder eher etwas grösser, wenn man für die Verrückung des Knotensystems die Gegenwart einer solchen Ursache annimmt, wie für den Fall einer offenen Röhre. Diese Verrückung ist in dem ersten Fall weit geringer als in dem letztern, und überdies in entgegengesetzter Richtung. 3) Diese Knoten sind nicht Stellen vollkommener Ruhe, sondern nur Minima der Schwingungen. 4) Schallschwingungen aus irgend einer Periode können in einer Röhre von beliebiger Länge stattfinden, in sofern diese, bei geschlossener Röhre nicht viel weniger als ein Multiplum von $\frac{1}{4}\lambda$ mit einer geraden Zahl, und bei offener Röhre, nicht viel geringer ist als ein Multiplum von $\frac{1}{4}\lambda$ mit einer ungeraden Zahl. 5) Die Intensität der Schwingungen in einer Röhre richtet sich im allgemeinen nach der Länge der Röhre. Sie ist am grössten bei den so eben genannten Längen, und am schwächsten, wenn ihre Länge, bei geschlossener Röhre, etwas grösser als ein gerades Multiplum von $\frac{1}{4}\lambda$, und bei offener Röhre etwas geringer als ein ungerades Multiplum von $\frac{1}{4}\lambda$ ist. 6) In diesem letzteren Falle ist in beiden Röhren die Gegenwirkung zwischen den Schwingungen der Luft und denen der schwingenden Scheibe, welche die Bewegung hervorbringt, *am geringsten*; da-

gegen ist sie *am stärksten*, wenn die Länge der Röhre sich den Längen, die wir in № 4 angegeben haben, nähert, oder bei denen die Schwingungen unmöglich sind. 7) Wenn die Ursache, welche die Schwingungen in der Röhre hervorbringt, aufhört, so hören auch die Schwingungen auf, wenn nicht augenblicklich, so doch nach einem kurzen Zeitraum, der nicht einen kleinen Bruchtheil einer Secunde übersteigt, vorausgesetzt jedoch, dass die Länge der Röhre nicht mehr als einige Fuss beträgt. 8) Wenn die erste Erschütterung keine Schwingungen hervorbringt, die in einiger Hinsicht ungleich sind denen, die später entstehen durch die Ursache, welche die schwingende Bewegung in der Luftsäule unterhält, so hört die erwähnte Erschütterung auf, auf die folgenden Wellen wirksam zu sein, nach Verlauf eines Zeitraums, der nicht einen kleinen Bruchtheil einer Secunde übersteigt, und von der Länge der Röhre abhängt. — Ähnliche Schlüsse lassen sich auch aus Poisson's Untersuchungen ableiten, sie unterscheiden sich aber von jenen dadurch, dass in Folge seiner Theorie alle Erscheinungen in einer offenen Röhre, von ganz anderen Längen hervorgehen, als diese die Hopkins nach seinen Versuchen angiebt.

Der Apparat, welchen Hopkins zu seinen Versuchen anwandte, bestand aus einer vermittelst einer Zange in der Mitte festgehaltenen Glasscheibe, über welche eine Glasröhre an einer passenden Stelle in senkrechter Stellung befestigt war. Am oberen Ende der Glasröhre war eine in der Röhre genau anschliessende kurze messingene Röhre eingeschoben, durch deren Vorrückung man in

den Stand gesetzt war, die ganze zusammengesetzte Röhre zu verlängern oder zu verkürzen. Innerhalb der Röhre war ein kleiner messingener Rahmen mit einer dünnen Haut überspannt, und so angebracht, dass man ihn nach Belieben höher oder niedriger stellen konnte. Um in der Röhre Luftschwingungen hervorzubringen, wurde die Glasscheibe mit einem Geigenbogen gestrichen. Man bestimmte den Schwingungs-Grad, indem man die in der Röhre befindliche Haut mit feinem Sande bestreute, dessen Bewegung die grössere oder geringere Erschütterung der Haut zu erkennen gab. Indem Hopkins die Haut bald erhöhte bald senkte, so wie durch das Verlängern und Verkürzen der Röhre, fand er, dass die Lage der Knoten und der Schwingungs-Maxima genau mit den Berechnungen übereinstimmte. Wenn man mit einem Apparate von eben beschriebener Beschaffenheit Versuche über die Intensität der Luftschwingung vornehmen will, so ist es nothwendig, dass die gegen die Glasscheibe zugekehrte Mündung der Röhre sich über ein und derselben vibrirenden Abtheilung der Scheibe befinde; denn wenn eine Knotenlinie unter der Mündung der Röhre zu liegen kömmt, so sind die Schwingungen, die von jeder Seite dieser Linie ausgehen, in entgegengesetzten Phasen, und wirken einander entgegen. Theilt die Knotenlinie die unter der Rohrmündung liegende Fläche genau in der Mitte durch, so dass zwei gleiche Theile von gleich-schwingenden Abschnitten unter der Röhre zu liegen kommen, so werden die Interferenzen so vollkommen, dass sie alle bemerkbare Bewegung der Lufttheilchen in der Röhre aufheben. Man

kann durch einen ganz einfachen Versuch beweisen, wie zwei starke Töne vollkommene Ruhe hervorbringen können. Zu diesem Zweck spannt man eine dünne Haut oder Briefpapier über die obere Öffnung einer Röhre, welche die Form eines λ hat, und deren Schenkel ganz gleich sind. Sodann stellt man die offenen Schenkel über zwei in gleichen Phasen schwingenden Abtheilungen einer tönenden Glasscheibe. Etwas Sand, der über die Haut gestreut wird, zeigt an, dass letztere sich in starker Erschütterung befindet. Stellt man hernach die zwei Schenkel der Röhre so, dass sie über zwei Abtheilungen der Glasscheibe zu stehen kommen, die in entgegengesetzten Phasen schwingen, so bleibt der Sand in vollkommener Ruhe, als Beweis, dass die in beiden Schenkeln in entgegengesetzten Phasen fortlaufenden Schallwellen so vollkommen interferiren, da wo die Schenkel zusammenlaufen, dass keine Schallwellen in den senkrechten Theil der Röhre gelangen. Hierbei ist zu bemerken, dass die eben erwähnten Interferenzen auf den Werth von λ nicht einwirken, und auf diese Weise die Lage der Knoten nicht ändern, sondern blos auf die Intensität der Schwingungen einen Einfluss ausüben. Um auszuforschen in welchen Fällen eine Entgegenwirkung zwischen den Schwingungen in der Luftsäule und denen der Glasscheibe eintrifft, senkte Hopkins die an beiden Enden offene Röhre, bis deren untere Mündung die Glasscheibe beinahe berührte, und verlängerte oder verkürzte langsam die Röhre, während die Glasscheibe mit dem Bogen gestrichen wurde. Hierdurch fand er, dass bei gewissen Längen der Röhre die Glasscheibe

mit geringerer Leichtigkeit schwang, ein stärkeres Streichen erforderte, und nach dem Aufhören des Streichens kürzere Zeit als sonst zu tönen fortfuhr. Bei gewissen Längen der Röhre war es oft ganz unmöglich, die Scheibe in's Schwingen zu setzen, und im Fall Schwingungen eintrafen, hörten sie beinahe augenblicklich mit dem Aufhören des Streichens auf. Wenn man dagegen die Röhre ganz fortnahm, oder andere Längen gab, so fuhr die Scheibe mehrere Secunden lang zu tönen fort. Diese Erscheinungen treten ein, so oft die Länge der Röhre um $\frac{1}{4}\lambda$ verlängert wird, und wenn man mit l eine Länge bezeichnet, bei welcher es fast unmöglich ist, auf genannte Weise die Scheibe in Schwingung zu bringen, so wird $l + \frac{1}{4}\lambda$ die Länge ausdrücken, bei welcher die Scheibe mit gleicher Leichtigkeit schwingt, als wenn die Röhre ganz hinweggenommen ist. Bis dahin stimmten die Erscheinungen mit der Theorie überein, wenn aber die Länge von l gemessen wurde, fand man sie von dem berechneten Werthe abweichend. Bei nähern Untersuchungen fand es sich doch, dass der Werth von l in bedeutendem Grade von dem kleinen Abstande zwischen der schwingenden Scheibe und der Öffnung der Röhre abhieng, ein Umstand, den Hopkins nicht in seinen theoretischen Folgerungen vorausgesetzt hat. Dieser Widerspruch zwischen der Theorie und der Beobachtung ist jedoch nur scheinbar, und rührt von dem Umstande her, dass in den Berechnungen eine Bedingung vorausgesetzt ist, die in der praktischen Ausführung nicht genau erfüllt wurde. Diese Bedingung besteht darin, dass die Gemeinschaft zwischen der innern und äussern Luft, an

dem der Scheibe nächsten Ende der Röhre nicht gehindert wurde. Man kann das eben dadurch leicht beweisen, dass wenn man das Ende der Röhre so viel wie möglich der Scheibe nähert, ohne die Schwingungen letzterer zu hindern, und um die Kante der Mündung der Röhre etwas Wasser setzt, welches durch seine Adhäsion zur Röhre und zur Scheibe den Zwischenraum zwischen beiden ausfüllt, und hierdurch die Gemeinschaft zwischen der innern und umgebenden Luft unterbricht, die Längen der Röhre, die den in Frage gestellten Erscheinungen entsprechen, mit der Theorie genau übereinstimmen, welche lehrt, dass die Schwingungen der Scheibe nicht gehindert werden, wenn bei offener Röhre die Länge derselben etwas weniger als ein gerades Multiplum von $\frac{1}{4}\lambda$, oder gleich $2m \cdot \frac{1}{4}\lambda - C$ *) ist, oder wenn das obere Ende der Röhre geschlossen, seine Länge ein ungerades Multiplum von $\frac{1}{4}\lambda$ beträgt. Nähern sich hingegen die Längen der Röhre solchen Grössen, die von den obengenannten Werthen um $\frac{1}{4}\lambda$ verschieden sind, so ist es beinahe unmöglich die Scheibe in Schwingung zu bringen. Wenn man die angeführten Vorsichtsmaassregeln versäumt, sollte man vermuthen, dass es einigen Einfluss auf die Lage der Knoten und die übrigen Erscheinungen habe. Dies ist jedoch nicht der Fall, denn die Lagen der Knoten hängen von der Periodicität der Schwingungen,

*) Die Grösse $\frac{1}{4}\lambda - C$ ist der Abstand des ersten Knotens von dem oberen Ende der Röhre; C bezeichnet also das Fortschreiten der oben erwähnten Knotenfolge. m drückt eine ganze Zahl aus.

oder von dem Werthe von λ ab, welcher selbst keine Veränderung von der Gemeinschaft der äussern und innern Luft der Röhre erleidet; die Kraft hingegen, die sich den Schwingungen der Scheibe entgegensetzt, hängt von der Verdichtung und Ausdehnung der Luft in der Röhre, und nahe der Oberfläche der Scheibe, auf welche die eben genannte Gemeinschaft natürlicher Weise stark einwirken muss, ab. Wenn der Versuch mit einer geschlossenen Röhre vorgenommen wird, zeigt sich unter denselben Umständen eine gleiche Abweichung und Übereinstimmung zwischen der Theorie und der Beobachtung. Die Schwierigkeit die man zu überwinden hat, um die Scheibe bei gewissen Längen der Röhre in Schwingung zu bringen, kann benutzt werden, um den Werth von λ zu bestimmen. Gesetzt dass l_1 und l_2 zwei solche beobachtete Werthe bezeichnen, so ist

$$\frac{\lambda}{2} = \frac{l_1 - l_2}{n}.$$

In dieser Gleichung ist n eine ganze Zahl die man leicht bestimmen kann. Diese Methode, den Werth von l zu bestimmen, giebt das beste Mittel an die Hand, um die Lage der Knoten in einer Röhre von so kleinem Durchmesser ausfindig zu machen, dass die schwingende Haut, von welcher oben gesprochen wurde, nicht in diesem Falle anzuwenden ist. Wenn l die Länge der Röhre bezeichnet, bei welcher die Scheibe am schwersten sich in Bewegung versetzen lässt, so wird, wenn die Röhre offen ist,

$$l = (2m + 1) \cdot \tfrac{1}{4}\lambda - C,$$

worin m eine ganze Zahl ist, die bekannt wird, sobald λ bestimmt ist. Die Grösse C zeigt nun,

wie viel der Abstand zwischen dem oberen Ende der Röhre und dem letzten Knoten von $\frac{1}{4}\lambda$ abweicht.

Die Untersuchungen haben ferner gezeigt, dass wohl die Verschiebung der Knoten, aber nicht ihr Abstand von dem Durchmesser abhänge. Es ist noch problematisch, in wie fern ein Fortschreiten der Knotenreihe in einer geschlossenen Röhre statt findet, oder nicht.

Nachdem Hopkins gezeigt hatte, dass die directen Versuche genau mit der Theorie bei den genannten Umständen übereinstimmten, zeigte er auch, dass seine Theorie anwendbar sei auf die Resonnanz-Erscheinung, für den Fall, wo in seinen mathematischen Untersuchungen die vorausgesetzten Bedingungen erfüllt seien, nämlich da, wo die Gemeinschaft zwischen der innern und äussern Luft an der Oberfläche der schwingenden Scheibe abgebrochen wäre, und die Luftschwingungen über die ganze Mündung der Röhre gleich wären. Hopkins hat gefunden, dass die Resonnanz, welche eine offene Röhre, deren Länge weniger als ein gerades Multiplum von $\frac{1}{4}\lambda$ oder gleich $2m \, . \frac{1}{4}\lambda - C$ ist, hervorbringt, kaum merkbar sei; dass aber wenn ihre Länge etwas weniger als ein ungerades Multiplum von $\frac{1}{4}\lambda$ oder gleich $(2m' + 1) \, . \frac{1}{4}\lambda - C$ ist, die Resonnanz so zunimmt, dass sie unerträglich wird, und die ganze Schwingungsweise der Scheibe nicht mehr unterhalten werden kann. Hieraus scheint zu folgen, dass in diesen Fällen die Intensität des Schalles proportional sei der Intensität der Luftschwingungen, wie diese, die unter Beihülfe der schwingenden Haut angezeigt worden sind, und durch die Schwierigkeit oder Leichtigkeit die oben

erwähnte Scheibe in Schwingung zu erhalten. Dieses Resultat von Hopkins ist im Widerspruch mit dem bis dahin erhaltenen. Nach den gewöhnlichen Angaben, giebt eine offene Röhre die stärkste Resonnanz, wenn ihre Länge sich einem *geraden* (und nicht einem *ungeraden*) Multiplum von $\frac{1}{4}\lambda$ nähert; Savart giebt gerade dieses als das Resultat seiner eignen Versuche, mit einer Röhre von beinahe demselben Durchmesser, als das der Röhre, welche Hopkins anwandte, an; er behauptet aber zugleich, dass die Länge vermindert wird, wenn der Durchmesser zunimmt, die Schwingungen mögen sich über die ganze Rohrmündung erstrecken oder nicht. Dieses ist ganz und gar dem Resultate Hopkins's zuwider, und durch welches er sich veranlasst glaubt mit Sicherheit schliessen zu können, dass, in so fern die Schwingungen gleich ausgebreitet, über die ganze Rohrmündung die in Rede stehenden Erscheinungen von dem Durchmesser der Röhre abhängig seien. Wenn dagegen die Schwingungen blos einen Theil der Rohrmündung einnehmen, so kann Savart's Annahme richtig sein; denn es ist klar, dass wenn die Länge der Röhre einem ungeraden Multiplum von $\frac{1}{4}\lambda$ nahe kommt, die Schallwellen, welche von einem bedeutenden Theil der von der schwingenden Scheibe nicht eingenommenen Rohrmündung zurückgeworfen werden, denen, die von der Scheibe selbst ausgehen, entgegen wirken müssen, und so durch die Interferenz einen grossen Theil der Schwingungen in der Röhre vernichten. In diesem Falle hat man also keine Schwierigkeit, die Abwesenheit von Resonnanz zu erklären. Verlängert oder verkürzt

man die Röhre ungefähr um $\frac{1}{4}\lambda$, indem man l
die partiellen Schwingungen in der Rohrmünd
beibehält, so entsteht wohl eine Resonnanz,
aber im Vergleich mit derjenigen die Hopki
beobachtet hat, äusserst schwach ist. Dieses
die Art von Resonnanz, welche die Vorgän
Hopkins's beobachtet hatten.

Hopkins's Theorie erklärt ebenso die
wunderungswürdige Schnelligkeit, mit welcher
verschiedenen Schwingungszustände in den Bl
instrumenten, durch das Öffnen und Schliess
der Löcher, vermittelst der Finger wechseln. W
haben schon früher gesehen, dass wenn die U
sache, welche die schwingende Bewegung in ein
Röhre unterhält, schnell verändert wird (so w
bei dem Übergange eines Tones zu dem andern
die Wirkung der vorhergehenden auf die nac
kommenden Schwingungs-Arten der Theorie g
māss, nach einer ausserordentlich kurzen Zeit u
merklich wird. Die Anzahl der in der schnel
sten musikalischen Passage in einer Secunde g
spielten Töne übersteigt wahrscheinlich nie 1
oder 12, und im Allgemeinen stehen diese in de
obern Theile der Skala, wo mehrere hunde
Schwingungen in der Secunde geschehen. Nimm
man diese Anzahl blos zu 200 an, so wird jed
von dem Mundstück ausgehende Welle, in de
Zwischenzeit zwischen zwei auf einander folgen
den Tönen in der schnellsten musikalischen Pas
sage, ungefähr 20 mal am offenen Ende des In
struments zurückgeworfen. Den Berechnungen
nach wird es nun wahrscheinlich, dass die Intensitä
jeder Schallwelle ganz und gar unmerklich wird
wenn diese 5 oder 6mal zurückgeworfen worden ist

Wenn man während eines unbestimmten Geräusches, eines solchen, wie man beständig in einer grossen Stadt hört, oder das durch das Rauschen des Windes in den Blättern der Bäume verursacht wird, oder dem Brausen der Meereswellen u. s. w., sich einer Wand oder irgend einem andern im Wege stehenden Gegenstand, der den Schall zurückwerfen kann, nähert, so merkt man, dass letzterer eine Veränderung erleidet, und mit einiger Aufmerksamkeit kann man nun mit Sicherheit, von dem übrigen Geräusch, einen Ton unterscheiden, der um so höher ist, je mehr man sich dem reflectirenden Gegenstand nähert. Savart *) hat über diese Erscheinung eine sehr interessante Untersuchung mitgetheilt. Wenn er als Grundton der Skala den Ton annahm, den er bei einem Meter Abstand wahrnehmen konnte, und er nachher beobachtete, bei welchen Entfernungen er dann die andern Töne der Skala unterschied, fand er, dass diese Entfernungen immer Theile des Meters waren, die sich unter sich verhielten, wie die Länge der Schallwelle jedes entsprechenden Tones sich zu der Länge der Schallwelle des Grundtones verhält; und als er die bemerkbaren Töne mit denen eines richtig gestimmten Instruments verglich, fand er, dass z. B. das c, dessen Schallwellenlänge 48 Zoll ist, auf 55 Zoll von der Wand gehört wurde, oder im Allgemeinen, dass sich die Entfernungen zur Länge der Schallwellen, bei denselben bemerkbaren Tönen, wie 55 : 48 oder wie 1,146 : 1 verhielten. Nimmt man den Schall direct wahr, so kann man

Akustische Interferenz-Erscheinungen.

*) Comptes rendus 2e Série. 1839. p. 1068.

sich dem schallenden Körper nähern oder entfernen, ohne irgend eine andere Veränderung im Schalle zu bemerken, als eine mit der zunehmenden Entfernung abnehmende Intensität. Die oben genannte Erscheinung muss folglich nach dem, was wir gesagt haben, durch die Einwirkung des Zurückgeworfenen auf den directen Schall entstehen. Um diesen Fall näher ins Auge zu fassen, stellte Savart folgenden Versuch an — Eine Glocke die den Ton $\overline{c}$#. gab, dessen Schallwellenlänge folglich $\frac{24}{25}$. 24 Zoll oder 0m,624 war, wurde an einem Resonnanzboden befestigt, und auf einem freien Platze 40 bis 50 Meter ungefähr von einer senkrechten platten Wand aufgestellt; ferner wurde eine Schnur von der Glocke aus, winkelrecht auf die Wand zwischen beiden gespannt, und die Glocke wurde vermittelst eines Bogens in dauernde schwingende Bewegung versetzt. Wenn man nun mit dem einen offenen Ohre der Wand zugekehrt, während das andere geschlossen, sich von derselben längs der Schnur entfernte, so bemerkte man, dass der Ton für verschiedene Entfernungen von der Wand, eine bedeutend verschiedene Intensität besass: — dass diese Intensität an vielen Punkten null war, und dass sie hingegen in gewissen Stellen zwischen diesen Punkten ihr Maximum erreichte. Als Savart auf diese Weise von der Wand weiterrückte, und auf der Schnur die Punkte, wo Maxima oder Minima stattfanden, bezeichnete, fand er:

1) Dass das erste Minimum auf 0m,373 Entfernung von der Wand stattfand, folglich auf einer bedeutend geringeren Entfernung als die Länge einer Schallwelle.

2) Dass die andern Minima in Punkten stattfanden, deren gegenseitige Entfernung bald etwas mehr, bald weniger als 0m,624 oder die Länge einer Schallwelle betrug; aber die Mittelzahl 40 solcher abgemessenen Entfernungen näherte sich so sehr der Zahl 0m,624, dass er kein Bedenken tragen konnte, die Abweichungen zwischen diesem Maasse und den verschiedenen abgemessenen Stellen, bei dieser Art von Untersuchungen als leicht erklärbare Beobachtungsfehler anzusehen.

3) Dass die beobachteten Maxima, im Durchschnitt, eine Schallwellenlänge von einander liegen, dass sie aber nicht in der Mitte zwischen zwei Minima eintreffen, sondern etwas weiter von der Wand entfernt sind.

4) Dass das erste Maximum auf 0m,148 von der Wand stattfand, und das zweite auf 0m,716, das Verhältniss der letztgenannten Entfernung zur Länge einer Schallwelle, d. h. $\frac{716}{624} = 1,147$, ist beinahe vollkommen das nämliche wie das vorher beobachtete Verhältniss 1,146, zwischen der Entfernung eines reflectirenden Gegenstandes, in welcher man während eines unbestimmten Geräusches einen gewissen Ton und die Schallwellenlänge dieses Tones unterscheiden kann.

Es ist leicht einzusehen, dass die so eben besprochene Erscheinung eine Interferenz-Erscheinung ist, welche durch die Einwirkung der directen und zurückgeworfenen Schallwellen auf einander entstanden ist. Dasselbe was wir für diesen letzten Versuch gesagt haben, findet bei einem einfachen Schallwellensystem statt, und muss auch für jede dieser ungeheuern Menge Schallwellen-

systeme stattfinden, aus welchen wir uns ein undeutliches Geräusch zusammengesetzt denken. Alle die auf diese Weise gebildeten Maxima der verschiedenen Schallwellensysteme müssen folglich besondere Gruppen verschiedener Ordnungen ausmachen, ganz auf dieselbe Weise wie in dem Fransensystem bei den Diffractions-Versuchen, und es ist klar, dass der Punkt wo jeder verschiedene Ton sich am leichtesten unterscheiden lässt, derjenige sein muss, wo das zweite Maximum desselben Tones eintrifft, ganz auf dieselbe Weise und aus demselben Grunde wie man am deutlichsten die verschiedenen Farben in dem zweiten Diffractionsspectrum unterscheidet. Dass dieses vollkommen durch die Erfahrung bestätigt ist, haben wir aus dem oben Angeführten gesehen.

Die angeführten Versuche geben deutlich zu erkennen, dass der Schall eine Phasenveränderung bei seiner Reflection gegen eine ebene Oberfläche erleidet, und dass diese Phasenveränderung derjenigen analog ist, die in einigen speciellen Fällen bei dem Lichte stattfindet *).

Savart hat seine Versuche über diese Art von Erscheinungen auf sehr verschiedene Weise angestellt, und dazu verschiedene schallende Körper angewandt, wie Orgelpfeifen, Saiten u. a.; die Resultate sind stets dieselben geblieben. Die Anwendung der Saiten gab Veranlassung zur Beobachtung einer Thatsache, die wohl nicht ausschliesslich diesen angehört, welche sie aber deut-

*) Auf diesem Umstand beruht ohne Zweifel die von Hopkins angezeigte und hier oben erwähnte Fortrückung des Knotensystems in einer cylindrischen Röhre.

licher hervorbringen, als die andern schallenden Körper. Er fand nämlich, dass wenn man, während eine Saite einen dauernden Ton giebt, das Ohr nach und nach längs der Reflections-Axe rückt, man alle auf einander folgenden verschiedenen harmonischen Töne, welche die Saite hervorbringen kann, hört. Mit einer Glocke oder andern schallenden Körpern kann man dasselbe beobachten; es fordert aber eine grössere Aufmerksamkeit und Übung in akustischen Versuchen, weil die Nebentöne dieser letzten Körper, nicht wie bei den Saiten so reine musikalische Intervallen mit dem Grundtone bilden. Also kann man durch die Reflection des Schalles alle die verschiedenen Nebentöne, die einem hervorgebrachten Tone nachfolgen, unterscheiden und beobachten, auf dieselbe Weise wie wir gesagt haben, dass man die verschiedenen Töne die zusammen in einem unbestimmten Geräusch entstehen, unterscheiden kann. Savart glaubt, dass diese Art Untersuchungen eine anwendbare Methode an die Hand gäben, um die Ursachen der Verschiedenheiten in dem Klange der verschiedenartigen Instrumente, zu erforschen und zu untersuchen.

Die Versuche, die bis jetzt angeführt worden sind, haben alle voraus gesetzt, dass der Beobachter sich zwischen dem schallenden Körper und dem reflectirenden Gegenstande befinden solle. Savart hat gezeigt, dass dies mit derselben Leichtigkeit ausgeführt werden kann, wenn der schallende Körper zwischen den Beobachter und die reflectirende Fläche gestellt wird.

Eine äusserst leichte Art, diese Erscheinung in dieser letzten Ordnung hervorzubringen, be-

steht darin, dass man ein Stück Papier schüttelt, oder auch in der Hand verknickt, während man dasselbe nach und nach einer Wand nähert. Man bemerkt dann eine Art Ton, der sich von dem vom Papier verursachten Geräusche unterscheidet, und der immer höher und höher wird, je näher das Papier sich der Wand nähert.

Dove*) hat eine andere einfache Weise angeführt, die Interferenz des Schalls nachzuweisen. Diese besteht darin, dass man auf irgend eine Art eine gewöhnliche Glasglocke in eine tönende Bewegung versetzt, während dem man das Ohr in verschiedenen Punkten vor ihre Mündung stellt. Man bemerkt alsdann, dass der Schall fast gänzlich verschwindet, wenn das Ohr sich in der Axe der Glocke befindet. Wenn man, um sich von dieser Erscheinung Rechenschaft zu geben, mit *a*, *b*, *c* und *d*, vier Punkte der Mündungs-Peripherie der Glocke bezeichnet, die gerade einen Quadrant Entfernung von einander haben, und man einen dieser Punkte anschlägt, so muss die Peripherie der Glocke sich während der Schwingungen in Ellipsen verwandeln, deren grössere Axen abwechselnd mit *ac* und *bd* zusammen fallen. Es müssen folglich zu gleicher Zeit verdichtete Schallwellen von *a* und *c*, und ausgedehnte Schallwellen von *b* und *d*, und umgekehrt, zur Axe der Glocke gelangen, welche gegenseitig sich aufheben müssen.

Cagniard-Latour**) hat verschiedene Versuche mit ungleich hervorgebrachten Schallschwin-

---

*) Poggendorff's Annalen LXIV. pag. 272.

**) L'institut. № 227.

gungen gemacht und mitgetheilt. Wenn man an der Peripherie eines umdrehenden Rades gleich grosse und regelmässig gestellte Flügel anbringt, so entsteht, wie es bekannt ist, wenn man durch eine Röhre einen Luftstrom gegen die Flügel richtet, ein Ton, dessen doppelte Schwingungszahl in einer Secunde dem Producte aus der Anzahl der Flügel mit der Anzahl der Umdrehungen gleich ist. Cagniard-Latour hat dagegen gezeigt, dass wenn man den Flügeln entweder eine ungleiche Grösse giebt, oder man sie in ungleichen Entfernungen von einander anbringt, bloss ein unbestimmtes Geräusch entsteht, bis endlich die Schnelligkeit der Umdrehung des Rades zu 60 Umdrehungen in der Secunde oder darüber gebracht wird, in welchem Falle dann ein Ton hervorgebracht wird, dessen Anzahl doppelter Schwingungen der Anzahl aller Umdrehungen des Rades in einer Secunde gleich ist. Dieser Ton ist folglich entstanden durch die unregelmässigen und isochronen Schwingungen, oder richtiger durch die unregelmässigen Schwingungen, die in derselben Ordnung nach regelmässigen Perioden wiederkommen. Cagniard-Latour äussert, die Absicht zu haben, diese Art Versuche auf verschiedene Weise anstellen zu wollen, um zu untersuchen, welchen Einfluss eine ungleiche Anordnung der unregelmässigen Schwingungen auf den entstandenen Timbre des Tones ausübt. Beim Untersuchen der Umstände, in welchen eine Rohrpfeife und eine Labialpfeife Töne von derselben Intensität hervorbringen, glaubt er gefunden zu haben, dass dieselben Kräfte bei beiden Pfeifen angewendet werden müssen Die Labialpfeife erfordert eine

grössere Menge Luft als die Rohrpfeife, wohingegen diese letzte einen stärkern Druck des Luftstromes fordert.

Tönen des Zinks durch Temperaturwechsel.

Strehlke *) hat angegeben, dass schnell erwärmte oder abgekühlte Zinkscheiben oder Stangen einen Ton hervorbringen, und hat diese Erscheinung näher untersucht. Wenn man eine Zinkscheibe, die in mehreren Punkten eben so, wie zur Hervorbringung von Klangfiguren unterstützt ist, oder eine Zinkstange, die auf zwei prismatischen Stützen ruht, mit einer Spirituslampe erwärmt, so hört man dicht auf einander folgende Töne, die entferntem Schlittengeläute nicht unähnlich sind. Dieselben Töne wurden hervorgebracht, wenn die Scheibe oder die Stange mit Schnee, oder besser mit einer Kälte-Mischung umgeben waren. Er überzeugte sich, dass diese Töne dieselben waren, die er erhielt durch Anschlagen der Scheibe oder der Stange, also Transversal-Töne. Wenn die Stange auf einen Tisch gelegt wurde, so dass sie überall anlag, mit Ausnahme des einen Endes, welches frei stand ausserhalb der Tischkante, so entstand, während dies freie Ende mit einer Spirituslampe erwärmt wurde, ein unbestimmtes, knisterndes Geräusch. Mit andern Metallen, als Zink, glückte es ihm nicht diese Art Erscheinungen hervorzubringen.

Schall durch Electromagnetismus hervorgebracht.

Eine andere höchst merkwürdige Weise einen Ton hervorzubringen, ist von Page **) angeführt, und von Delezenne ***) bestätiget und variirt

---

*) Poggendorff's Ann. XLIII. pag. 405.

**) Poggendorff's Ann. XLIII. pag. 411.

***) L'instit. № 254.

worden. Page machte aus übersponnenem Kupferdraht eine flache Spirale von 40 Windungen, und befestigte sie in senkrechter Stellung zwischen den zwei Polen eines aufgehängten hufförmigen Magnets; die beiden Enden der Spirale wurden sodann durch eine einfache Voltaische Kette verbunden. So oft die Kette geöffnet oder geschlossen wurde, hörte man einen deutlichen aushaltenden Ton, der im ersten Falle stärker war, als im zweiten. Page überzeugte sich, dass dieser Ton nicht von dem Funken herrührte, der beim Öffnen oder Schliessen der Kette entstand, indem er dieses in einer vom Magneten entfernten Stelle vornahm. Für diese Versuche braucht man nicht besonders starke Magnete anzuwenden. Mit drei ungleichen Magneten, von denen der eine 15, der zweite 10 und der dritte 2 Pfund trug, misslang es nie, und jeder Magnet gab immer die Octave des tiefsten Tones, den man in ihm durch Anschlagen hervorbringen konnte. Delezenne, der diese Versuche wiederholt und bestätigt hat, hat sie zugleich auch auf verschiedene Weise variirt. Er hat unter andern einen aushaltenden Ton in einer hufförmigen Eisenstange dadurch hervorgebracht, dass er zwischen ihren beiden Enden eine kleine magnetische Stahlstange schnell rotiren liess, also ohne unmittelbare Anwendung eines elektrischen Stromes.

Licht. Cauchy's Versuche über die Undulations-Theorie.

Cauchy, der in einer Reihe Abhandlungen gezeigt hat, wie die Gesetze der Lichterscheinungen von den Gleichungen hergeleitet werden können, welche die schwingenden Bewegungen in einem mit gegenseitigen repulsiven und attractiven Kräften begabten Moleculsystem vorstellen, hat

neulich diesen wichtigen Theil der physikomathematischen Literatur mit 3 neuen Abhandlungen bereichert, die weiter nicht bekannt sind, als durch den Bericht *), in welchem Cauchy selbst deren Hauptinhalt in der Akademie der Wissenschaften zu Paris vortrug.

Die erste dieser Abhandlungen setzt die allgemeinen Formeln auseinander, welche die verschiedenen Umstände ausdrücken, die in der Gränze selbst und in den nächsten Umgebungen der scheidenden Ebene zweier Media, durch welche eine schwingende Bewegung sich fortpflanzt, stattfinden. Cauchy hat schon 1836 in einer Abhandlung gezeigt, dass die allgemeinen Formeln für die schwingende Bewegung in einem Medium aufhören geltend zu sein, innerhalb eines Abstandes von den Gränzflächen, welcher mit den Radien der Activitäts-Sphäre der Moleculen vergleichbar ist, und dass sie innerhalb dieses Abstandes gewissen Modificationen unterworfen sind, deren nähere Bestimmung den Gegenstand der jetzigen Abhandlung ausmacht.

In der zweiten Abhandlung hat Cauchy die auf diese Weise aufgestellten Formeln auf die Reflection und die Refraction des Lichts auf einer ebenen Scheidefläche zwischen zwei Media angewandt. Als Resultat seiner Untersuchung giebt er an, dass, wenn die zwei Media durchsichtig sind, die Formeln für die Reflection und Refraction eine reale Constante, nämlich den relativen Refractions-Index der beiden, enthalten, dass aber, wenn hingegen das eine Medium durchsichtig,

*) L'institut. № 253. 258.

während das andere undurchsichtig ist, diese reale Constante zu einer imaginairen Constante übergeht, die selbst von zwei realen Grössen abhängt, deren Werth man bestimmen kann. Eine Folge davon ist, dass das, was man Refractions-Index eines undurchsichtigen Stoffes nennt, in der That nicht existirt.

In der dritten Abhandlung leitet er von den allgemeinen Gleichungen der periodischen Bewegung eines Partikelnsystems, das mit gegenseitigen attractiven und repulsiven Kräften begabt ist, die mathematischen Bedingungen ab, für die speciellen Fälle die vorkommen können, und welche den verschiedenen Klassen der optischen Erscheinungen entsprechen, die wir mit den Namen ellyptische, kreisförmige und gradlinige Polarisation, einfache und doppelte Refraction u. a. bezeichnen.

Dispersion des Lichts.

Mit der Theorie der Dispersion des Lichts hat sich Powell*) fortwährend beschäftigt. Er hat die Refractions-Indices der Hauptstrahlen von 28 verschieden brechenden Media in der Absicht bestimmt, Materialien zur Vergleichung der Theorie mit der Beobachtung zu verschaffen; doch sollten vielleicht die meisten dieser Bestimmungen nur als annähernd betrachtet werden, da die Schwierigkeit, mit den untersuchten Stoffen regelmässige Prismen zu bilden, noch nicht überwunden ist. Das hauptsächlichste Resultat seiner Untersuchungen ist, dass die Verschiedenheiten zwischen der Berechnung und der Beobachtung innerhalb der Gränzen der Beobachtungsfehler liegen, für solche Stoffe, die ein nicht ausgezeichnet grosses Disper-

*) L'institut. № 226. 242.

sions-Vermögen besitzen, dass aber für solche, die dieses Vermögen in einem hohen Grade besitzen, und besonders Cassiaöl, diese Verschiedenheiten die genannten Gränzen überschreiten, dabei aber doch stets eine gewisse Regelmässigkeit beibehalten, die zu der Vermuthung Veranlassung giebt, dass eine vollständigere Entwickelung der angewandten Formeln zu den noch mangelnden Übereinstimmungen führen könnte. Später hat sich diese Vermuthung vielfältig durch die Beobachtung bestätigt gefunden. Kelland, der über die Dispersion des Lichts eine Theorie* aufgestellt hat, deren Schlussformeln, obgleich dieselben, was die Hauptpunkte betrifft, wie die von Cauchy, auf einer für die Rechnung weit bequemere Form entwickelt sind, hat auf Powell's Antrag die Berechnung der Dispersion in Cassiaöl von Neuem vorgenommen, und ist dafür zu einem mit der Beobachtung übereinstimmenden Resultate gekommen.

Vorgeschlagener Versuch zur Entscheidung zwischen den beiden Lichttheorien.

Arago*) hat in der Akademie der Wissenschaften zu Paris einen Vorschlag vorgebracht, durch Versuche auf eine entscheidende Weise zu bestimmen, welche von den beiden Lichttheorien vor der andern den Vorzug verdiene. Nach der Emissionstheorie soll das Licht mit grösserer Schnelligkeit durch ein brechendes Medium wie z. B. das Wasser ist, gehen, als durch die Luft; die Undulationstheorie setzt hingegen das Gegentheil voraus. Nun kömmt die Frage darauf zurück, auf eine entscheidende Weise zu bestimmen, in welchem von diesen beiden Media das Licht die geringste Zeit für denselben Weg anwendet. Wenn

*) L'institut. № 260.

man erwägt, mit welcher ungeheuren Schnelligkeit das Licht fortschreitet, so scheint es nahe ans Unglaubliche zu gränzen, durch einen Versuch direct den unendlich kleinen Zeitaugenblick zu messen, welchen das Licht braucht um den Weg den wir ihn darbieten können, zu durchlaufen. Nichtsdestoweniger hat Wheatstone in seinen schönen Untersuchungen über die Schnelligkeit der Electricität, welche im Jahrsbericht 1837 mitgetheilt wurden, schon die Möglichkeit einer solchen Messung gezeigt, und der Vorschlag von Arago, den wir jetzt besprechen, setzt die Anwendung desselben Princips voraus. Die vorgeschlagene Untersuchungsmethode ist folgende. Ein planer Spiegel wird an einer Axe befestigt, die durch eine mechanische Vorrichtung in eine rasch rotirende Bewegung versetzt werden kann. Wenn auf diesen Spiegel ein Lichtstrahl fällt, der von einem 20 Fuss entfernten leuchtenden Punkte herrührt, so folgt, nach den für die Reflection des Lichts bekannten Gesetzen, nach welchen ein reflectirter Strahl während einer gewissen Zeit einen doppelt so grossen Winkel beschreiben muss als die Normale des Spiegels, dass das Bild des leuchtenden Punktes 2 Kreisperipherien von 20 Fuss Radius zu beschreiben scheinen muss, während dem der Spiegel eine Umdrehung beschreibt. Wenn die Rotations-Schnelligkeit des Spiegels bis zu 1000 Umdrehungen in einer Secunde getrieben wird, was in technischer Hinsicht, nach dem was Arago gezeigt hat, ausführbar ist, so muss das leuchtende Bild 2000 Kreisperipherien von 20 Fuss Radius in jeder Secunde zu beschreiben scheinen, sich also mit einer Schnelligkeit

von 251,200 Fuss in einer Secunde, oder noch 3 mal schneller als die Erde auf ihrer Bahn, bewegen. Mit der Hülfe eines Fernrohrs kann man sehr leicht einen Bogen von einer Minute unterscheiden, von dem von dem Bilde beschriebenen Kreis. Eine sehr einfache Berechnung zeigt, dass jede solche Minute den $\frac{1}{432000000}$ Theil einer Secunde in Zeit ausmacht, welcher ungeheuer kleine Zeitaugenblick also für unsere Sinne bemerkbar gemacht werden kann. Als leuchtenden Gegenstand schlägt Arago vor, sich eines electrischen Funkens zu bedienen, welcher gezwungen ist zwischen zwei Leiter zu fahren, die so gestellt sind, dass sich der Funke für das Auge als eine mit der Rotations-Axe des Spiegels parallele Linie darbietet. Wenn eine 28 Meter lange, mit Wasser gefüllte Röhre so gestellt wird, dass das Licht welches von der Hälfte der auf diese Weise gebildeten leuchtenden Linie durch dieselbe gehen muss ehe es zum Spiegel gelangt, während das der andern Hälfte der Röhre parallel durch die Luft geht, so muss das erstgenannte, nach der Erklärungsweise der Emissionstheorie ungefähr $\frac{1}{432000000}$ einer Secunde früher zum Spiegel gelangen als das zweite. Die leuchtende Linie muss also im Spiegel so gebrochen scheinen, dass der Theil der Linie, welcher durch das Wasser scheint, um eine Bogen-Minute weiter zurückgezogen sein muss als der andere, so dass wenn wir annehmen dass die Rotations-Axe des Spiegels vertical ist, dessen Bewegung von Osten nach Westen und die Wasserröhre den obern Theil der leuchtenden Linie aufnimmt, so muss sich die Erscheinung so zu erkennen geben, wie beistehende Figur es versinn-

licht ╘┐. Nach der Undulationstheorie muss im Gegentheil das durch das Wasser gehende Licht später zum Spiegel gelangen; das Bild der leuchtenden Linie muss also in diesem Falle die entgegengesetzte Form ┌╛ besitzen. Wenn der eben beschriebene Versuch nicht als vollkommen entscheidend für die Richtigkeit einer der beiden entgegengesetzten Theorien angesehen werden kann, so muss er doch auf eine unbestreitbare Weise entscheiden, welche von diesen beiden Theorien unmöglich richtig sein kann.

Neuer Fall der Interferenz der Lichtstrahlen.

L'Loyd*) hat einen neuen Fall von Interferenz der Lichtstrahlen beschrieben, welchen er mit denselben Eigenschaften begabt betrachtet, wie den Grundversuch der Undulationstheorie, nämlich den von Fresnel bekannten Versuch mit zwei Spiegeln, und der vor diesem dadurch den Vorzug besitzt, dass er weit leichter zu bewerkstelligen ist. L'Loyd's Versuch besteht darin, dass er durch eine sehr kleine Öffnung Licht von einem schwarzen Spiegel mit nahe 90° Incidenz reflectiren lässt, welches auf diese Weise unter einem sehr kleinen Winkel mit dem direct ausgehenden Licht zusammen trifft, mit welchem es also interferiren muss. Das entstandene Fransensystem gleicht, dem Aussehen nach, vollkommen der einen Hälfte von demjenigen, welches in Fresnels genannten Versuch entsteht. Die Berechnungen, die L'Loyd über die auf diese Weise entstandene Interferenz-Erscheinung angestellt hat, zeigen, dass, wenn das Licht durch seine Reflection keine andere Veränderung erleidet, als was

*) Poggendorff's Annal. XLV. pag. 95.

gen Loche versehen, so angebracht, dass das Sonnenlicht durch dasselbe parallel mit der Axe des Mikroskops durchfiel. In einer kleinen Entfernung über diesem Schirme wurde ein anderer angebracht, der ebenso wie der erste mit einer kleinen runden Öffnung versehen war. Wenn man nun, von der Stellung des Mikroskops ausgehend, wo die Kanten der letzt genannten Öffnung deutlich erscheinen, das Mikroskop entweder erhöhte oder senkte, erschien in beiden Fällen ein System gefärbter Ringe. Im ersten Falle erschien die Diffractions-Erscheinung hinter dem Schirme, im zweiten Falle hingegen vor demselben. Was die weitere Ausführung der angestellten Berechnungen betrifft, und die Vergleichung zwischen den Resultaten der Beobachtung und Theorie, so müssen wir auf die Abhandlung selbst hinweisen.

Diffractions-Erscheinung in einem Fernrohr.

Die bekannte Diffractions-Erscheinung, die entsteht, wenn man einen Stern durch eine Fernröhre, deren Objectivöffnung kreisförmig ist, betrachtet, hat Airy*) einer vollständigen Berechnung unterworfen, für deren weitere Ausführung wir auf die Abhandlung hinweisen. Als Hauptresultat kann hier angeführt werden:

1) Dass das Bild des Sternes nicht ein Punkt ist, sondern eine helle Scheibe, deren Intensität von dem Mittelpunkte aus, gegen die Peripherie hin abnimmt.

2) Dass die Radien der das Bild umgebenden gefärbten Ringe für ungleiche Röhren, den Radien der Objectivöffnungen umgekehrt proportional sind,

*) Poggendorff's Annal. XLV. pag. 86.

3) Dass die Radien der drei innern Ringe für das gelbe Licht (deren Undulations-Länge 0,000022 engl. Zoll beträgt) in einer Röhre, deren Objectivöffnung ein engl. Zoll ist, eine Länge, die in Secunden-Bogen ausgedrückt, 3″,7, 6″,09 und 8″,40 betragen, und deren respective Intensität des Lichts sich zu der des Mittelpunktes des Bildes wie $\frac{1}{57}$, $\frac{1}{240}$ und $\frac{1}{620}$ verhält.

Die rasche Abnahme der Intensität des Lichts, die von einem Ringe zu dem nächst darauf folgenden sich zeigt, erklärt auf eine befriedigende Weise, warum bei den hellsten Sternen nur 2-3 und bei den weniger hellen gar keine Ringe gesehen werden können. Die Beobachtung, dass ein leuchtenderer Stern einen grösseren scheinbaren Radius zu haben scheint, als ein weniger leuchtender Stern, wird wieder erklärt durch die Abnahme der Intensität des Lichts von dem Mittelpunkte des Bildes bis zu dessen Peripherie. Airy zeigt, dass ein Stern, dessen Intensität des Lichts im Mittelpunkt des Bildes nicht mehr als doppelt so gross ist, als das schwächste Auge wahrnehmen kann, einen scheinbaren Radius von 1″,17 haben müsse, in einer Röhre, deren Objectiv-Radius 1 Zoll beträgt, und dass ein Stern von einer 5mal grösseren Intensität einen scheinbaren Radius von 1″,97 hat.

Airy scheint nicht die von Schwerdt 1835 herausgegebene Arbeit über die Erscheinungen der Diffraction gekannt zu haben, in welcher die Erscheinung, die uns jetzt beschäftigt, umständlich und mit der Klarheit und Eleganz, wodurch die ganze Arbeit ausgezeichnet ist, abgehandelt wird.

Neue Interferenz-Erscheinung.

Brewster*) hat eine sonderbare Thatsache bekannt gemacht, die ihm ganz unerklärlich scheint. Als er das nach Frauenhofer's Methode in einem achromatischen Rohre gebildete Spectrum beobachtete, während dem er dicht vor dem Auge eine dünne Glimmer-Scheibe so hielt, dass die senkrechte Kante gegen das rothe Ende des Spectrums gekehrt war und die Pupille in zwei gleiche Theile theilte, sah er den ganzen sichtbaren Theil des Spectrums mit senkrechten regelmässig gestellten Strichen angefüllt, deren gegenseitiger Abstand um so grösser je dünner die Glimmer-Scheibe war. Die Ursache dieser Erscheinung ist leicht einzusehen, denn da die eine Hälfte des ins Auge fallenden Lichts durch den Durchgang durch die Glimmer-Scheibe verzögert wurde, so musste sie mit der andern interferiren. Was aber dagegen nicht so leicht zu erklären ist, ist, dass diese Erscheinung *ganz und gar nicht stattfand*, wenn die Kante der Glimmerscheibe gegen das violette Ende des Spectrums gekehrt war, der Versuch im übrigen aber ganz auf dieselbe Weise angestellt wurde. Brewster glaubt, dass die eben erwähnten Striche die beste Methode an die Hand geben das ungleiche farbenzerstreuende Vermögen der verschiedenen Medias zu bestimmen; denn ihr gegenseitiger Abstand wird immer in demselben Verhältniss vermindert oder vergrössert, als das ganze Spectrum selbst vermindert oder vergrössert wird, und ihre Anzahl in derselben Abtheilung des Spectrums ist beständig dieselbe.

Babinet hat eine Erklärung mitgetheilt, nach

*) L'institut. № 235.

der allgemeinen Theorie der Interferenzen, für einige theils neue, theils schon bekannte optische Erscheinungen, die durch das von zwei parallelen Flächen ausgehende Licht entstehen, wenn die Flächen durch convergirendes Licht erleuchtet sind. Was die ersten anbetrifft mag Folgendes erwähnt werden. Nahe dem Focus eines gegen einen Stern oder irgend einen andern leuchtenden Punkt gerichteten Fernrohrs wird eine Glasscheibe hingesetzt, deren beide Flächen entweder mit einer Mischung von Milch mit Wasser oder auch mit einer verdünnten Lösung von Dextrin überzogen wird, um ihr das Vermögen zu geben von dem convergirenden Lichte erleuchtet zu werden. Wenn die Flächen der Glasscheibe winkelrecht gegen die Axe des Rohres gestellt sind, so erscheint das Bild des Sternes mit demselben weissen concentrischen runden Raume umgeben zu sein, der selbst wieder von mehreren gefärbten Ringen umgeben ist. In jeder andern Stellung der Scheibe sind die Ringe nicht mehr concentrisch mit dem Bilde, und es bildet sich ein weisser Ring, dessen Umkreis, innen und aussen mit gefärbten Ringen umgeben, immer durch dieses Bild geht, und dessen Mittelpunkt auf einer vom Focus auf die Scheibe rechtwinkelig gefällten Linie gelegen ist.

Berechnung der Hyperbeln in zweiaxigen Krystallen bei polarisirtem Lichte.

Wenn eine gleich dicke ebene Scheibe eines zweiaxigen Krystalls, dessen Flächen winkelrecht sind gegen die Linie, die den von den Axen gebildeten Winkel in zwei gleiche Theile theilt, zwischen zwei einander kreuzende Turmaline gelegt wird, so sieht man durch dieselben, wie es bekannt ist, ausser einem System gefärbter Lemniscaten, noch zwei dunkele, durch die Pole gehende hy-

perbolische Verzweigungen, deren Lage und Form sich mit der Lage der Axen, relativ zu den Polarisations-Ebenen der Turmaline, verändert. Diese Hyperbeln sind, mit besonderer Rücksicht auf die Erscheinung in dem Salpeter, von Müller*) der Berechnung unterworfen worden; für die genauere Ausführung derselben verweisen wir auf die Abhandlung selbst. Die Hauptresultate sind, dass die Hyperbeln immer gleichschenklich sind, und dass ihre Asymptoten mit den Polarisations-Ebenen der Turmaline zusammenfallen. Sie können also für irgend eine beliebige Annahme der relativen Lage zwischen den Axen und den Turmalinen construirt werden.

Absorption in doppelt-brechenden Medien.

Die von Arago schon seit längerer Zeit beobachtete Thatsache, dass das polarisirte Licht, welches durch gefärbte doppelt brechende Krystalle geht, ungleiche Farben, mit ungleichen Richtungen relativ zu den Kristallaxen, erhält, ist von Babinet**) einer nähern Untersuchung unterworfen worden. In der im vorigen Jahrsbericht pag. 212 erörterten Arbeit über die optischen Kennzeichen der Mineralien hat Babinet ausgemittelt, dass die sogenannten *negativen* Krystalle, mit wenigen Ausnahmen, die gewöhnlichen Strahlen in grösserem Verhältniss absorbiren als die ausserordentlichen, dass aber dagegen die positiven Krystalle das entgegengesetzte Verhältniss zeigen. Als Erklärung für diesen Polychroismus hat er angegeben, dass alle doppelt brechenden Krystalle, die von weissem unpolarisirtem Lichte erleuchtet werden, einer gewissen

---

*) Poggendorff's Annal. XLIV. pag. 273.

**) L'institut. № 255.

Menge gefärbtem und unpolarisirtem Lichte und ausserdem noch einer gewissen Menge polarisirtem Lichte einen freien Durchgang lassen, welche letztere Menge nothwendig wechseln und von der Richtung des auffallenden Lichtes gegen die Axen abhängig sein muss.

Wenn das durchgegangene polarisirte Licht auch gefärbt ist, so muss man, wenn man den Krystall durch einen polarisirenden Apparat betrachtet, eine Menge verschiedener Farbennüancen sehen, von derjenigen an die gar nichts von diesem polarisirtem Lichte enthält, bis zu der die durch die ganze Menge des polarisirten mit dem nicht polarisirtem Lichte entsteht.

Eigenthümlichkeit in der Bildung des Diamants.

Nachdem man angefangen hat, den Diamant wegen seines starken Lichtbrechungs-Vermögens für einfache Mikroskope anzuwenden, ist die Aufmerksamkeit auf gewisse ungewöhnliche Eigenthümlichkeiten, die er zeigt, gerichtet worden. Eine planconvexe Linse von ungefähr $\frac{1}{80}$ engl. Zoll Durchmesser mit der grössten Sorgfalt von dem Opticus Pritchard verfertigt, gab doppelte Bilder von allen Gegenständen, die man durch dieselben betrachtete, und wurde deswegen an Brewster mit der Bitte gegeben, er möge die Ursache dieser unvorhergesehnen Erscheinung erforschen. Obgleich der Diamant, als zu dem regulären Krystallsystem gehörend, nicht doppelt brechend sein soll, hatte doch Brewster schon früher gefunden, dass diese Eigenschaft in grösserem oder geringerem Grade sich bei mehreren von ihm untersuchten Exemplaren zeigte; er schrieb sie der Bildung des Krystalls zu, vor sich gegangen unter dem Einfluss unregelmässiger Kräfte,

auf dieselbe Weise wie das Glas durch eine rasche Abkühlung doppelt brechend wird. Diese doppelte Brechung konnte jedoch nicht als die Ursache der erwähnten Erscheinung bei der genannten Linse angesehen werden. Brewster*) nahm deswegen eine nähere Untersuchung derselben vor, und entdeckte dabei, als er paralleles Licht auf seine ebenen Flächen fallen liess, eine grosse Menge paralleler Striche oder Adern, welche anzuzeigen schienen, dass der ganze Diamant aus einer Menge Schichten bestand die ein ungleiches Brechungsvermögen besassen. Brewster fand sich bei dieser Gelegenheit noch mehr bewogen, eine von ihm schon früher geäusserte Vermuthung anzunehmen, nämlich dass der Diamant einen vegetabilischen Ursprung habe, und dass er sich wie der Bernstein, in der Periode seiner Bildung in einem weichen Zustand befunden habe, in welchem seine Dichtigkeit durch einen äussern Druck verändert werden konnte.

Trecourt und Oberhauser**) haben später die Entdeckung dieser Linien in dem Diamant in Anspruch genommmen, als eine von ihnen schon seit längerer Zeit gemachte, und auch bereits mit der wirklichen Erklärung ihrer Natur publicirte Beobachtung. Sie behaupten nämlich bewiesen zu haben, dass diese Linien prismatische Kanäle wären, die bei der Krystallisation leer geblieben sind, und dass sie also nicht, wie Brewster angiebt, als die Gränzen zwischen zwei ungleich dichten Lagen angesehen werden können.

---

*) L'institut. №. 256.

**) Poggendorff's Annal. XLIII. pag. 242.

Eine andere bemerkenswerthe Eigenthümlichkeit des Diamants ist von Airy und Macculllagh entdeckt worden. Sie haben nämlich gefunden, dass das Licht bei seiner Reflection auf seiner Oberfläche eine Phasenveränderung erleidet, die ungleich ist, je nachdem das darauffallende Licht in der Reflections-Ebene oder in einer darauf winkelrechten Richtung polarisirt ist, so dass das reflectirte Licht in jeder andern relativen Lage zwischen den Incidenz- und primitiven Polarisations-Ebenen elliptisch polarisirt wird. Diese Eigenschaft, die also der Diamant mit den Metallen gemein hat, veranlasste Macculllagh *) zu vermuthen, dass auch das durch einen Diamant gegangene Licht elliptisch polarisirt, und dass seine Eigenschaft doppelt brechend zu sein dadurch erklärbar sei. Das Licht welches durch ein Goldblättchen geht, sollte also auch diese Eigenschaft besitzen, welche letztere Vermuthung auch durch Macculllagh's directen Versuch bestätigt worden ist.

Von den subjectiven Complementar-Farben.

In neurer Zeit haben mehrere Verfasser zu zeigen gesucht, dass die sogenannten subjectiven Complementar-Farben, oder Farben durch Contrast, nicht subjectiver sondern objectiver Natur wären. Fechner **) und Dove ***) haben die Frage einer Untersuchung unterworfen und, wie es scheint, vollkommen bewiesen, dass die genannten Verfasser sich geirrt haben, und dass bei dem Versuch, der als Stütze zu ihren Schlüssen diente, und in der

*) Poggendorff's Annal. XLIV. pag. 544.

**) Poggendorff's Annal. XLIV. pag. 221. 513.

***) Poggendorff's Annal. XLV. pag. 158.

Absicht angestellt war, alle solche Umstände, die der Erscheinung eine subjective Eigenschaft geben könnten, zu vermeiden, beständig etwas der Art ihrer Aufmerksamkeit entgieng.

Die nun von Fechner publicirte Arbeit ist in zwei Abtheilungen getheilt; die erste handelt von den Farben-Erscheinungen, die durch Contrast entstehen, oder den Nüancen in den Complementar-Farben, die zwei ungleich gefärbte Gegenstände erhalten, wenn sie zugleich betrachtet werden, ab; die zweite Abtheilung enthält die Beschreibung der Farbenerscheinungen, die entstehen, nachdem man einen gefärbten Gegenstand betrachtet hat.

Als schlagender Beweis für die objective Natur der Erscheinung hatte Osann folgenden Versuch angeführt. Man legt eine runde Scheibe von weissem Papier von ungefähr 1½ Zoll Durchmesser auf ein gefärbtes Papier. Wenn man nun eine gewöhnliche Fensterscheibe so gegen eine dahinter stehende schwarze Wand stellt, dass man darin die Bilder des gefärbten sowohl als des ungefärbten Papiers abgespiegelt sieht, so erscheint letzteres mit der Complementar-Farbe des gefärbten Papiers. Um nun zu zeigen, dass diese Erscheinung eine objective sei, betrachtete Osann das Bild des weissen Papiers durch ein in einen Pappendeckel angebrachtes Loch, so gestellt gegen das Auge, dass blos das Bild des weissen Papiers sichtbar wurde; in diesem Falle will er die Farbennüancen unverändert gefunden haben, was unwiderlegbar zu Osann's Schlusssatz leiten würde, wenn der Versuch so lange fortgesetzt wird, dass der Eindruck, den das Auge vorher von dem ge-

färbten Papier empfangen hatte, als verschwunden angesehen werden konnte. Fechner hat unterdessen durch mehrere Versuche gezeigt, dass die Farbennüancen, die bei diesem Versuch für das Bild des weissen Papiers entstehen, unabhängig von den gefärbten sind, und dass sie blos von der eignen Farbe der Glasscheibe herrühren. Er wurde darauf zu einer Methode geführt, die Erscheinung der subjectiven Complementar-Farben hervorzubringen, welche, was die Stärke der Farben anbetrifft, alle andern übertrifft. Eine Scheibe von irgend einer hellgefärbten Glassorte, welche entweder foliirt ist, oder auf Quecksilber oder auf einen Metallspiegel liegt, wirft von ihrer obern Fläche ungefärbtes Licht, und von der untern ein Licht, das mit der Farbe der Scheibe gefärbt ist. Ein schmaler Gegenstand hat nun in einer solchen Scheibe zwei Bilder, wovon das eine die Farbe der Scheibe, das andere ihre Complementar-Farbe besitzt. Dove betrachtet diese beiden Bilder durch ein Niccols-Prisma unter dem Polarisations-Winkel; je nachdem die Polarisations-Ebene des Prisma mit der Incidenz-Ebene zusammen fällt oder mit ihr winkelrecht ist, verschwindet das eine oder das andere Bild, und was zurückbleibt zeigt keine Spur von Complementar-Farben. Einen noch weit entscheidenderen Beweis für den subjectiven Ursprung der Complementar-Farben in diesem Versuch, bringt Dove dadurch hervor, dass er mehrere ungleich gefärbte Glasscheiben neben einander auf denselben Metallspiegel oder Quecksilberfläche legt, und die doppelten Bilder eines beleuchteten Gegenstandes durch ein stark brechendes Prisma betrachtet. Alle Bilder, die

die Farbe der Glasscheibe selbst haben, geben bald Spectra von ganz ungleicher Form und Lage, je nachdem nämlich das eine oder das andere Ende des Spectrums von der Absorption angegriffen ist, bald dagegen alle die mit den Complementar-Farben nüancirten Bilder, die, obgleich jetzt bei unmittelbarer Betrachtung irgend eine Farbe zu haben scheinen, doch alle ganz gleiche Spectra geben.

Ohne zu bestreiten, dass des Tageslichts eigene blaue Farbe möglicher Weise einen Einfluss auf die sogenannten blauen Schatten, die sich bei einem brennenden Lichte oder bei untergehender Sonne zeigen, ausüben kann, bestreitet er doch Pohlmann's*) Behauptung, dass diese objectiven Farben wesentlich bei der Bildung der Erscheinung sind. Als Beweis dafür führt er an, dass von den beiden Schatten, die unter dem Einfluss zweier Lichtquellen entstehen, die dieselben Farbennüancen, aber eine bedeutend verschiedene Intensität haben, der Schatten des schwächern die gemeinschaftliche Complementar-Farbe hat.

In der zweiten Abtheilung seiner Abhandlung sucht Fechner durch mehrere angeführte Beweise, deren Mittheilung uns hier allzuweit führen würde, zu beweisen, dass die Bilder die entstehen, nachdem man einen hellerleuchteten Gegenstand betrachtet hat, nicht daher kommen, dass sich die Netzhaut in einen entgegengesetzten Zustand versetzt, nachdem der directe Eindruck aufgehört hat, was Lehot und Plateau annehmen, sondern dadurch entstehen, dass ihre Empfind-

*) Jahrsbericht 1837. pag. 6.

lichkeit für die Farben, denen sie ausgesetzt war, vermindert, und auf diese Weise relativ stärker für die übrigen wird.

Neue Art die subjectiven Farben hervorzubringen.

Eine neue, von Fechner *) angegebene Art, die subjectiven Farben hervorzubringen, verdient hierbei angeführt zu werden. Um durch eine runde rasch rotirende Pappscheibe verschiedene Nüancen von grau hervorzubringen, hatte er diese in 18 concentrische Ringe von gleicher Breite eingetheilt. Der innerste Ring wurde schwarz gemalt; von der Fläche des darauf folgenden wurden 20° weiss gemalt; von dem folgenden 30° u. s. w., so dass der 18te ganz weiss war. Wenn nun diese Scheibe in eine rasch rotirende Bewegung versetzt wurde, sah Fechner mit Erstaunen, statt ungleiche Nüancen von grau, eine Menge Farben, die sowohl vom Mittelpunkte zur Peripherie, als mit der grösseren oder geringeren Schnelligkeit der Bewegung wechselten. Er zeigte diesen Versuch mehreren Personen, welche alle die Scheibe gefärbt sahen, obgleich mit verschiedener Intensität, je nach der Empfindlichkeit eines jeden für die subjectiven Farben. Von dieser Erscheinung, die bei dem ersten Anblick für Göthe's bekannte Erklärung der Entstehung der Farben durch Vermischen in verschiedenem Verhältniss von weiss und schwarz zu sprechen scheint, nimmt Fechner an, dass sie dadurch erklärt werden müsse, dass das Auge, welches nach dem Aufhören der directen Einwirkung des Lichts noch längere oder kürzere Zeit den Eindruck beibehält, diese Eigenschaft in ungleichem Grade besitze, so dass der

*) Poggendorff's Annal. XLV. pag. 227.

Eindruck der einen Farbe schneller verschwindet als der einer andern. Da nun successive Eindrücke von weissem Licht mit gewissen Zwischenperioden auf einander folgen, so wird der Totaleindruck ein Gemisch von den unmittelbaren mit denjenigen Farben, die nicht Zeit haben, während der Zwischenperiode verlöscht zu werden.

Radicke*) hat eine Abhandlung mitgetheilt, welche die Berechnung und Interpolation der Brechungs-Erscheinungen nach Cauchy's Dispersions-Theorie, mit besonderer Rücksicht auf die doppelt brechenden Krystalle, enthält. Lubbock**) hat eine Berechnung der Oberfläche der Schallwellen mitgetheilt, und Tovey***) hat nach abstracten theoretischen Gründen die mechanischen Bedingungen für die elliptische Polarisation herzuleiten gesucht. Diese Arbeiten eignen sich nicht zu einem Auszuge, weswegen man sich hier beschränken muss, auf die Abhandlungen selbst hinzuweisen.

Wärme. Vergleichung zwischen den Angaben des Luft- und Quecksilber-Thermometers.

Die zuverlässigsten Angaben, die wir bis jetzt hatten, über die Vergleichung des Quecksilberthermometers mit den Angaben des idealen Luftthermometers in höherer Temperatur, sind aus Dulong's und Petit's Untersuchungen gezogen worden. Durch Rudberg's früher schon mitgetheilte Arbeit über die Ausdehnung der Luft zwischen 0° und 100°, wissen wir jedoch jetzt, dass einer der Ausgangspunkte der Berechnung ihres durch Versuch erhaltenen Resultats unrichtig ge-

---

*) Poggendorff's Annal. XLV. pag. 246.

**) Phil. Mag. XII, 41.

***) Phil. Mag. XII, 10.

wesen war, und folglich das Schlussresultat nicht richtig sein kann. Auch finden sich die unmittelbaren Resultate ihrer Untersuchungen nicht umständlich genug angeführt, als dass wir mit Anwendung von Rudberg's Ausdehnungs-Coefficienten eine neue Berechnung derselben vornehmen können. Rudberg war dadurch veranlasst, eine neue Untersuchung vorzunehmen, in welcher die erforderlichen Data zur vorstehenden Berechnung von neuem bestimmt werden sollten. Er hat nämlich nach derselben Methode, wie er die Ausdehnung der Luft zwischen 0° und 100° bestimmt hatte, auch die Ausdehnung des Quecksilbers und der Luft bei der Schmelztemperatur des Wismuths und des Bleies mit einander verglichen, und danach hat er die Berechnung der einander entsprechenden Angaben des Quecksilberthermometers und des idealen Luftthermometers bestimmt. Die von Rudberg berechneten Schmelztemperaturen waren:

	Luftthermometer.	Quecksilberthermometer.	Differenz.
Für Wismuth ...	268°,95	272°,72	−3°,77
Für Blei	236 ,22	333 ,82	−7 ,60

Hierauf hat Rudberg die parabolische Gleichung des 3ten Grades gesucht, welche die eben angeführten Resultate ausdrückt, und ist dadurch zu folgendem Verhältniss für die einander entsprechenden Temperaturen im Luftthermometer (t) und im Quecksilberthermometer (T) gelangt:

$$t = 1{,}002675 \,.\, T + \frac{0{,}25691}{(10)^4} \,.\, T^2 - \frac{0{,}28366}{(10)^6} \,.\, T^3$$

Hieraus erhält man folgendes Verhältniss:

Quecksilber-thermometer.	Luftthermometer.	Differenz
— 36°,00	— 35°,96	+ 0°,0
0 ,00	0 ,00	0 ,0
+ 50 ,00	+ 50 ,04	+ 0 ,0
100 ,00	100 ,0	0 ,0
200 ,00	198 ,81	1 ,1
300 ,00	294 ,73	5 ,2

Dieses Resultat weicht sehr bedeutend von de jenigen ab, welches von **Dulong** und **Petit** ange ben ist, nach welchem die erforderlichen Correct nen bei Quecksilberthermometern für 200° auf 2°,95 und für 300° bis auf — 7°,30 gehen sollte Ausserdem hat **Rudberg** gezeigt, dass diese V schiedenheit nicht allein durch die Unrichtigk des angewandten Ausdehnungs-Coefficienten d Luft erklärt werden könne. Wenn man nämli voraussetzt, dass die von **Dulong** und **Pet** angegebenen Luft-Ausdehnungen im Quecksilbe thermometer bei 200° und 300° richtig bestimm gewesen waren, und man damit den Ausdel nungs-Coefficienten 0,003646 der entsprechende Temperaturen im Luftthermometer berechnet, kommt man zu folgendem Resultat:

Quecksilber-thermometer.	Luft-Volumen.	Luftthermometer.	Differenz zwischen beiden Thermometern.
20°	1	0°	0°
200	1,7389	202,66	+ 2,66
300	2,0976	301,04	+ 1,04

Danach würde also das Quecksilberthermomete nicht nur eine *niedrigere* Gradanzahl als da Luftthermometer anzeigen, sondern auch in sei nem Gange so unregelmässig sein, dass die Dif ferenz zwischen beiden Thermometern ungefäh

bei 200° ein Maximum erreichen, und später dagegen etwas über 300° gleich 0 werden sollte, ein Fall der von aller Wahrscheinlichkeit entblösst ist, und ausserdem ganz und gar von Rudberg's Versuch widerlegt wird. Rudberg schliesst hieraus, dass sich irgend ein nicht weiter bestimmbarer Fehler in den unmittelbaren Resultaten eingeschlichen habe.

Die Genauigkeit mit welcher Rudberg's Versuche ausgeführt worden sind, veranlasst uns dieselben als vollkommen zuverlässige Ausgangspunkte zur Bestimmung des in Frage gestellten Verhältnisses zwischen den Luft- und Quecksilberthermometern anzusehen. Aber ehe man sie zur vollkommenen Beantwortung der Frage anwenden kann, ist doch noch eine Untersuchung erforderlich, nämlich die, über die Veränderlichkeit der Ausdehnung des Glases in höherer Temperatur. Rudberg hat die absoluten Werthe der Ausdehnung derselben zwischen 0° und 100° bestimmt, und nach der Berechnung betrachtet er sie als eine mit der Temperatur proportional wachsende Grösse. Nach Dulong's und Petit's, Hällström's und mehrerer Anderer Versuche, wissen wir jedoch, dass man nicht zu einer solchen Annahme ganz berechtigt sein kann. Wenn man, um sich Rechenschaft zu geben welcher Grad von Unrichtigkeit hierdurch entstehen kann, mit Ausnahme der von Rudberg gefundenen Ausdehnung des Glases zwischen 0° und 100°, und der durch Dulong's und Petit's Versuche bestimmten Variationen derselben bei höherer Temperatur, die unmittelbaren Versuche von Rudberg berechnet, so kommt man zu folgendem Verhältniss zwischen beiden Thermometern:

Quecksilberthermometer.	Luftthermometer.	Differenz.
200	198,96	— 1,04
300	295,40	— 4,60

Dieses Resultat weicht bei 300° von Rudberg's Berechnung um 0°,67 und von Dulong's und Petit um 2°,7 ab.

Es ist schwer, sich von den Ursachen der Unrichtigkeiten in Dulong's und Petits Bestimmung Rechenschaft geben zu können. Die schon grosse Wahrscheinlichkeit, dass es von einem unvollkommenen Trocknen der Versuchs-Apparate herrühren könne, gewinnt noch eine besondere Stütze, wenn man die unmittelbaren Resultate unter dieser Voraussetzung berechnet.

Nehmen wir an, dass das Volumen der trockenen Luft bei 0° gleich 1 sei, so war das beobachtete Volumen bei 100° = 1,375. Aus Rudberg's Versuch wissen wir nun, dass das Volumen der trockenen Luft bei dieser letzten Temperatur 1,3646 gewesen sein muss, und dass folglich der Unterschied oder 0,0104 erzeugt worden ist durch den Wasserdampf, von dem bei 0° flüssigen und am Glase anhängenden Wasser. Der Wasserdampf machte also 0,007564 von dem Gesammt-Volumen aus. Hieraus folgt dass das

beobacht. Volumen bei 200° = 1,7389, bestand aus
1,7259 Luft und 0,0132 Wasserdampf.

beobacht. Volumen bei 300° = 2,0976, bestand aus
2,0817 Luft und 0,0159 Wasserdampf.

Wenn wir nun bloss auf die trockene Luft Rücksicht nehmen, so wird das Verhältniss folgendes:

Quecksilber-thermometer.	Luftvo-lumen.	Luftther-mometer.	Differenz.
0°	1	0°	0
100	1,3646	0	0
200	1,7259	199,09	— 0,91
300	2,0817	296,68	— 3,32

welches Resultat nicht besonders von dem von Rudberg abweicht, wenn man dieselbe Rücksicht auf das Zunehmen der Ausdehnung des Glases bei höherer Temperatur nimmt.

Intermittente Ausdehnung der Körper durch die Wärme.

Peltier*) hat einen Versuch von Breguet mitgetheilt, welcher das sonderbare Verhalten zu zeigen scheint, dass die Ausdehnung der Körper durch Wärme unter gewissen Umständen intermittent sein könne. Breguet hat nämlich gefunden, dass wenn er einen elektrischen Strom durch die Spirale eines solchen Thermometers, das seinen Namen führt, auf dieselbe Weise wie bei den in dem Jahrsbericht 1839 p. 66 erörterten Versuchen De la Rive's, durchleitete, der Zeiger zum Maximum seiner zuletzt constanten Deviation, durch isochrone vor- und rückwärts gehende Bewegungen, deren Amplituden nach und nach abnahmen, je mehr jenes Maximum erreicht wurde, zu kommen schien. Wenn der elektrische Strom abgebrochen wurde, und die Temperatur der Spirale folglich sank, gieng der Zeiger zu seiner ersten Stellung durch eine ähnliche oscillirende Bewegung zurück. Um diese Erscheinung näher kennen zu lernen, umgab Breguet die Spirale des Thermometers mit einer andern von Kupfer. Wenn nun diese letztere durch einen elektrischen Strom erwärmt wurde, und so durch die strahlende

*) L'institut. № 230.

Wärme ihrer Oberfläche, die des Instruments erwärmte so bewegte sich der Zeiger in einer gleichmässig fortschreitenden Bewegung, ohne die Oscillationen zu zeigen, wie sie bei unmittelbarer Erwärmung des Thermometers durch den elektrischen Strom stattfanden.

Francoeur *) behauptet, öfters gewisse Unregelmässigkeiten in dem Gange der Pendel und Chronometer bemerkt zu haben, die ihm zu der Vermuthung Veranlassung gaben, dass eine solche Intermittenz auch bei der Ausdehnung der Metalle stattfindet.

Übergang der Wärme von einem festen Körper zu einem andern.

Despretz **) hat Versuche angestellt, um zu bestimmen, in wie fern die Wärme bei ihrem Übergange von einem Körper zum andern wirklich ein Hinderniss erfährt, wie Poisson in seinen theoretischen Entwickelungen über die Gesetze der Fortpflanzung der Wärme voraussetzt. Zu diesem Zweck wendete Despretz zwei vierseitige Stangen an, die eine von Kupfer die andere von Zinn, die so genau als möglich an einander passten, so dass sie als eine Stange von doppelter Länge angesehen werden konnten. In diesen Stangen wurden in gleichen Abständen von einander 10 Vertiefungen eingebohrt, und in jede ein Thermometer hineingesetzt. Das eine Ende der Kupferstange wurde mit einer Spirituslampe erwärmt, und später nach Verlauf von ungefähr 3 Stunden, wo alle Thermometer eine gewisse constante Temperatur angenommen hatten, wurde ihr Standpunkt alle 10 Minuten während 2

*) L'institut. № 230.

**) das. № 255.

bis 3 andern Stunden angezeichnet; das Mittelresultat der Beobachtungen drückte dann die Vertheilung der Wärme in den Stangen aus. Hierbei zeigte sich nun eine Discontinuität in dem Gesetze der Vertheilung der Wärme, welche nicht allein von dem ungleichen Leitungsvermögen des Kupfers und des Zinns herrühren konnte; sondern durch Zusammenstellung aller Resultate der Beobachtung wurde Despretz zu dem Schluss geleitet, dass wirklich ein Temperatur-Unterschied von 1°,47 zwischen den beiden einander berührenden Oberflächen stattfinden müsse. In einem andern Versuche legte Despretz ein dünnes Blatt Papier zwischen die beiden Stangen, und fand dann bei der Berührungsstelle eine Temperatur-Verminderung von 5½ Grad. Die unmittelbaren Resultate der Beobachtung sieht Despretz als nicht genügend an; und dieses war zu erwarten, wenn man die Continuitäts-Unterbrechung, die nothwendig von den eingebohrten Vertiefungen entstehen musste, in Erwägung zieht.

Wärme leitendes Vermögen der Flüssigkeiten.

Despretz*) hat auch das Vermögen der Flüssigkeiten, die Wärme zu leiten, einer Untersuchung unterworfen, welche zu dem Resultate führte, dass das Gesetz der Wärmeleitung, für die flüssigen sowohl, als für die festen Körper dasselbe ist.

Der Apparat, dessen er sich bediente bei dieser Untersuchung, bestand aus einem Holzcylinder von 218mm. innerem Durchmesser und 1 Meter Länge, und dessen Boden eine dünne Kupferscheibe war, die beständig bei der Temperatur

*) L'institut. № 257.

des Zimmers gehalten wurde. Durch die Seite des Cylinders wurden 12 Thermometer eingeschoben, von welchen die 6 obersten 45mm. Abstand von einander hatten, und die 6 übrigen 90mm. Der Cylinder wurde mit der zu untersuchenden Flüssigkeit angefüllt, und der letzteren Oberfläche mit einem Kupfergeschirr in Berührung gesetzt, welches heisses Wasser enthielt, das dem Siedepunkte nahe war, und alle 5 Minuten gewechselt wurde. Die Thermometer wurden alle Stunde gelesen. Bei einem Versuche gelangten die Thermometer nach 24 Stunden zu einer constanten Temperatur, und der Versuch wurde 32 Stunden lang fortgesetzt.

Das Mittel des erhaltenen Resultats war:

Therm.	Mitteltemp.	Überschuss.	Quot.
1	46,03	37,24	
2	32,82	24,04	2,2
3	23,31	14,53	2,3
4	17,91	9,13	2,2
5	14,43	5,65	2,2
6	12,23	3,45	

Die Zahlen in der 4ten Columne sind die Quotienten die man erhält, wenn man die Summe des Temperatur-Überschusses des 1ten und 3ten Thermometers über die Temperatur des Zimmers durch den zweiten theilt; die Summe des 2ten und 4ten durch den 3ten, u. s. w. Wie man sieht, sind diese Quotienten überall dieselben, woraus folgt, dass die Temperaturen in Flüssigkeiten nach demselben Gesetze wie in festen Körpern abnehmen.

Von der Wärmemenge des Wasserdampfs.

Pambour*) hat eine Reihe, sowohl in theo-

*) L'instit. № 256.

retischer als in practischer Hinsicht, interessanter Untersuchungen angestellt, über die Wärmemenge, welche der Wasserdampf in gebundenem und freiem Zustande enthält, wenn er sich in dem seiner Temperatur entsprechenden Dichtigkeits-Maximum befindet. Watt, Sharpe und Clement haben aus ihren Resultaten geschlossen, dass bei dem Dichtigkeits-Maximum die latente Wärme des Wasserdampfs um so geringer sei, als seine Temperatur höher ist, und dass diese Quantitäten in einem solchen Verhältniss wechseln, dass die Summe der latenten und der freien Wärme durchgängig dieselbe bleibt, und durch 650° versinnlicht werden kann, das heisst, dass der Wasserdampf eine Wärmemenge enthält, die hinreicht, um die Temperatur von seinem 650fachen Gewicht Wasser um 1°C. zu erhöhen. Dagegen hat Southern aus seinen Versuchen geschlossen, dass die *latente* Wärmemenge constant sei, und dass also die *totale* mit der Temperatur wachse.

Pambour hat auf folgende Weise zu bestimmen gesucht, welche von diesen beiden Ansichten die richtige ist. Da, nach der ersten Ansicht, der Dampf bei dem Dichtigkeits-Maximum immer dieselbe Wärmemenge enthält, so muss aus dieser Ansicht folgen, dass wenn der Dampf, nachdem er von der Flüssigkeit getrennt worden ist, entweder sich ausdehnt, oder durch eine äussere Kraft weiter zusammengedrückt wird, ohne etwas von seiner Wärme zu verlieren, die Temperatur sowohl als die Dichtigkeit in einem solchen Verhältniss wechseln müssen, dass letztere in Bezug auf die erste immer in ihrem Maxi-

mum bleibt. Nach Southerns Ansicht muss der Dampf, wenn er ausgedehnt ist, unter seinem Dichtigkeits-Maximum bleiben, und wenn er comprimirt ist, zum Theil zu Wasser verdichtet werden. Um nun ausfindig zu machen, welche von diesen beiden Erscheinungen wirklich stattfindet, brachte Pambour ein Luftmanometer und ein Thermometer in die Verbindungsröhre zwischen dem Kessel und dem Cylinder einer Hochdruckmaschine, und zwei gleiche Instrumente in die Röhre, durch welche der Dampf von dem Cylinder in die Athmosphäre geführt wurde, an. Nach ungleichen Umständen wechselte der Druck in dem Kessel zwischen 2,7 und 4,4 Athmosphären, und in der Ableitungsröhre zwischen 1,4 und 1,03. Mehrere hundert verschiedene Versuche zeigten alsdann, dass der aus dem Cylinder strömende Dampf immer in dem seiner Temperatur entsprechenden Dichtigkeits-Maximum sich befand, was also Watt's und Clement's Ansicht bestätigt. Unter andern Schlüssen hat Pambour auch diesen hieraus gezogen, dass der Dampf während seiner Wirkung in einer Dampfmaschine, sich immer in dem Dichtigkeits-Maximum erhält, und dass also die Anwendung des Mariottischen Gesetzes für die Berechnung der Wirkung der Ausdehnungs-Maschinen, zu einem unrichtigen Resultat führen müsse. Die Anmerkung gegen Watt's und Clement's Theorie, dass sie nämlich, wenn sie consequent ausgeführt wäre, zu dem unrichtigen Resultat führen sollte, dass die latente Wärme des Wasserdampfs negativ sein müsse, wenn seine Temperatur 650° übersteigt, beantwortet Pambour dadurch, dass er

die Dichtigkeit des Wasserdampfs bei dieser Temperatur gleich der des Wassers annimmt, und dass folglich über diese Temperatur hinaus der Fall sich zeigt, wo eine schon gebildete Menge nicht in Berührung mit einer Flüssigkeit ist, dass also alle Wärme die ihm weiterhin mitgetheilt wird eine Temperatur-Erhöhung hervorbringt, und dass niemals Dampf über diese Temperatur hinaus in dem Dichtigkeits-Maximum sich befinden könne.

Ausser den Schlüssen die Pambour selbst aus den Resultaten seiner Versuche gezogen hat, bietet sich ein anderer dar, der nicht ohne Interesse ist; der nämlich, dass der von Rudberg beobachtete Umstand, dass die Temperatur des Wasserdampfs nicht von dem Kochpunkt der den Dampf erzeugenden Flüssigkeit abhängt, als ein Folgesatz von diesen Resultaten betrachtet werden kann. Welche Vorstellung man sich auch von dem Einfluss, den die in einer kochenden Flüssigkeit aufgelösten Stoffe auf die Erscheinung des Kochens ausüben mag, so muss man doch annehmen, dass der gebildete Dampf sich in dem Dichtigkeits-Maximum befindet. Ohne Zweifel hat der Dampf in seinem Entstehungsmoment dieselbe Temperatur wie die umgebende Flüssigkeit; aber er muss auch dann eine derselben entsprechende grössere Dichtigkeit haben. Sobald der erzeugte Dampf Zeit gehabt hat, sich von dem moleculairen Einfluss der Flüssigkeit zu befreien, muss er sich ausdehnen, bis seine Spannung der der umgebenden Luft gleichkommt, und folglich seine Temperatur sinken bis zu der Dichtigkeit, die der vorhandenen entspricht.

Verhältniss zwischen Raum und Spannung des Dampfes.

Die höchst wichtige Anwendung des Dampfes in neuerer Zeit, als Bewegung erzeugende Kraft, hat eine Menge Arbeiten über die Bestimmung der Gesetze seiner Spannung hervorgerufen. Sie haben grössten Theils den Zweck das Verhältniss zwischen der Spannung und der Temperatur bei welcher der Dampf gebildet wird, zu bestimmen. Obgleich die Kenntniss dieses Verhälnisses einen grossen Werth hat, so enthält sie doch nicht das Erforderliche, um die Gesammt-Wirkung des Dampfes derjenigen Dampfmaschinen, wo man ihn so viel wie möglich zu benutzen gesucht hat, oder in den sogenannten Expansions-Maschinen zu berechnen. Hierzu gehört nämlich noch ein Verhältniss zwischen der Spannung und dem Volumen, das jetzt um so nothwendiger wird, da gezeigt worden, dass das Mariottische Gesetz ganz unzulänglich für diese Berechnung ist. Ein solches empirisches Verhältniss ist von Pambour*) in folgender Formel aufgestellt worden:

$$m = 1287 \cdot \frac{1 + 0{,}003646 \cdot t}{p}$$

in welcher m das Volumen des Dampfes bezeichnet, zurückgeführt auf das Volumen Wassers, welches denselben gebildet hat, p die Spannung in Kilogrammen ausgedrückt gegen eine Oberfläche von einem Quadrat Centimeter, und t die Temperatur in der Skale von Celsius. Um nun das Verhältniss zwischen dem Volumen und der Spannung des Dampfes zu finden, in der Voraussetzung, dass der Dampf in dem seiner Temperatur entsprechenden Dichtigkeits-Maximum sich befinde,

*) Comptes rendus VI. pag. 373.

muss man in dieser Formel statt t seinen Werth einsetzen, den man von einem der zuverlässigsten bekannten Verhältnisse zwischen Temperatur und Spannung entnimmt.

Pambour betrachtet als solche:
Southern's Formel für eine Atmosphäre

$$(t = 145{,}36 \sqrt[5{,}13]{p - 0{,}0034542} - 46{,}278)$$

Tredgold's von 1 — 4 Atmosphären

$$(t = 174 \, . \sqrt[6]{p} - 75)$$

und Dulong's und Arago's von 4 — 50 Atmosphären

$$(t = 138{,}883 \, . \sqrt[5]{p} - 39{,}802).$$

Die Unanwendbarkeit der so erhaltenen Formeln für praktische Rechnungen, hat jedoch Pambour veranlasst, das schon in Frage stehende Verhältniss durch einfachere empirische Formeln auszudrücken zu suchen, die innerhalb gewisser praktischer Gränzen, eine ganz hinreichende Genauigkeit haben. Zwei von diesen hat Pambour mitgetheilt, nämlich für Condensations-Maschinen

$$m = \frac{10000.}{0{,}4227 + 5{,}2897 \, . \, p}$$

und für Hochdruckmaschinen

$$m = \frac{10000}{1{,}421 + 4{,}710 \, . \, p}.$$

Durch eine von ihm mitgetheilte Tabelle zur Vergleichung des Volumens des Dampfes, berechnet nach diesen beiden empirischen Formeln und den oben genannten, die genauer sind, zeigt er, dass die erste der beiden letzten Formeln dieses Volu-

men, mit für die Praxis hinreichender Genauigkeit zwischen $\frac{2}{3}$ und 4—5 Kilogrammen Druck, und letztere zwischen 2 und 8—9 bestimmt.

Es verdient vielleicht bemerkt zu werden, dass Pambour, obgleich er sagt, die von Mariotte und Gay-Lussac angegebenen Gesetze als Grund zu seiner voraus mitgetheilten Formel angenommen zu haben, doch in derselben den von Rudberg aufgestellten Ausdehnungs-Coefficienten der Luft anwendet, ohne dabei irgend eine Bemerkung hinzuzufügen. Es wäre gewiss ungerecht, zu fordern, dass ein Verfasser, wenn er eine schon bestätigte Thatsache anwendet, immer die Quelle, aus welcher er sie gezogen hat, angeben müsse. Aber *wenn* eine solche Citation stattfindet, ist man vollkommen berechtigt zu fordern, dass sie richtig sei.

Verhältniss zwischen der Spannung und der Temperatur des Dampfes.

Durch einen Ausdruck in Pambour's zuletzt genannter Abhandlung, dass nämlich das wirkliche Gesetz der Zunahme der Spannung des gesättigten Wasserdampfes mit der Temperatur noch unbekannt wäre, war Biot*) zu erinnern veranlasst, dass er schon seit längerer Zeit in der Akademie der Wissenschaften zu Paris eine allgemeine Formel für die Spannung des Wasserdampfs vorgetragen habe. In dem Institut 1833 (№ 26) und in Poggendorff's Annalen 1834 (XXXI. pag. 42) findet man allerdings eine Notiz über diese Arbeit, aber die eigentliche Formel ist doch erst ganz vor Kurzem zu einer allgemeineren Kenntniss gekommen. Diese Formel ist:

$$\text{Log.}\, ft = a - a_1 \cdot \alpha_1^{20+t} - a_2 \cdot \alpha_2^{20+t}$$

*) Comptes rendus VI. pag. 389.

in welcher f_t das Maximum der Spannung des Dampfes bei der Temperatur t bezeichnet und in Quecksilber-Millimeter bei 0° ausgedrückt; und:

$$a = 5{,}96131330259$$
$$\text{Log. } a_1 = 0{,}82340688193 - 1$$
$$\text{Log. } a_2 = 0{,}74110951837$$
$$\text{Log. } \alpha_1 = -0.01309734295$$
$$\text{Log. } \alpha_2 = -0.00212510583.$$

Diese Formel ist nummerisch verglichen worden mit Arago's und Dulong's Versuchen bei höherer Temperatur, mit denen von Taylor bei 100° ungefähr, und mit einer noch nicht bekannt gemachten Versuchs-Reihe von Gay-Lussac zwischen 100° und — 20° *C.* Diese Formel stimmte, mit Ausnahme sehr kleiner Abweichungen, durchgängig mit den Resultaten der Versuche. Nichtsdestoweniger wurden nicht mehr als vier Versuche erfordert, um die Coefficienten in Zahlen auszudrücken, zwei nämlich über, und zwei unter 100°.

Gesetz der Abnahme der Wärme mit der Entfernung.

Melloni*) hat durch einen sehr einfachen Versuch den allgemein anerkannten Satz bewiesen, dass die Intensität der strahlenden Wärme umgekehrt proportional ist dem Quadrate der Entfernung. Ein gewöhnliches Differentialthermometer wurde auf die Weise an einem Statif befestigt, dass man es um eine senkrechte, von beiden Schenkeln des Instruments gleich entfernten Axe umdrehen konnte; zwischen beiden Kugeln wurde ein Schirm angebracht. Darauf wurden zwei cubische Gefässe von demselben Metall, von welchen aber die Seite des einen doppelt so

*) Poggendorff's Annal. XLIV. pag. 124.

gross war als die des andern, auf jeder Seite vor das Thermometer gestellt, und so, dass die Entfernung des grösseren Gefässes von der einen Kugel genau doppelt so gross war als die des kleineren von der andern Kugel. Beide Gefässe wurden mit heissem Wasser gefüllt, das durch Spiritus-Lampen in der Kochhitze unterhalten wurde. Die unmittelbare Einwirkung dieser Lampen auf das Thermometer war vermittelst dazwischen gelegter Schirme gehindert. Wenn die beiden Kugeln der Thermometer untereinander in aller Hinsicht gleich sind, so bewegt sich ihr Index nicht, was anzeigt, dass die beiden Kugeln gleicher Strahlung ausgesetzt sind. Aber die eine strahlende Fläche ist 4 mal so gross als die andere, also muss die Strahlung von jedem Punkte der ersten, der vierte Theil sein von der letzten, und folglich umgekehrt dem Quadrate der Entfernung sein. Wenn der Index des Thermometers die Strahlung des einen Gefässes stärker als die des andern anzugeben scheint, so zeigt sich diese Indication in umgekehrter Richtung, wenn man das Instrument eine halbe Umdrehung beschreiben lässt, was ein Beweis ist, dass die Ursache des Fortschreitens des Index in dem Instrument selbst liegt.

Da Leslie aus seinen Versuchen schloss, dass die Fortpflanzung der strahlenden Wärme nach einem ganz andern Gesetze geschähe, als nach dem eben erwähnten, so ist Melloni in eine umständliche Kritik seiner Untersuchungen eingegangen, und hat dabei gezeigt dass Leslie's Schluss eine Folge war von seiner Unbekanntschaft mit den nunmehr bekannten Gesetzen für den Durchgang der Wärme durch ungleiche Körper.

Einfluss der Oberfläche auf das Strahlen der Wärme.

Aus der allgemein bekannten und anerkannten Thatsache, dass das Strahlen der Wärme eines mit warmen Wasser gefüllten Gefässes von Kupfer, Eisenblech, Messing und mehreren anderen Metallen, die gewöhnlich durch Hämmern oder Walzen bearbeitet werden, um so grösser sei, je mehr die Oberfläche des Gefässes geritzt und uneben ist, hat man geschlossen, dass die Politur eines Körpers einen bedeutenden Einfluss auf sein wärmestrahlendes Vermögen ausübe. Obgleich alle Versuche wenig befriedigend waren, um die Erscheinung theoretisch zu erklären, so findet man sie doch als ein experimentell bewiesenes Naturgesetz allgemein angenommen.

Melloni*), der in so vielen Punkten unsere Ansichten über die strahlende Wärme berichtigt hat, hat nun bewiesen, dass die ungleiche Unebenheit oder Politur einer Fläche, nicht den geringsten Einfluss auf ihr wärmestrahlendes Vermögen ausübt. Zu seinen ersten Versuchen über diesen Gegenstand wendete er zwei in der Form sowohl als in der Grösse vollkommen gleiche Scheiben von verschiedenen nicht metallischen Stoffen an, wie Gagath, Elfenbein u. a., an welchen die eine Fläche polirt wurde, die andere hingegen in allen Richtungen stark geritzt, indem sie mit grobem Smirgel gerieben wurde. Wenn nun diese Scheiben wechselweise in die möglichst genaue Berührung mit einem mit kochendem Wasser gefüllten Gefässe gesetzt wurden, während, alles übrige gleichbleibend, die Wärmestrahlung vermittelst eines Thermomultiplicators

*) Poggendorff's Annal. XLV. pag. 57.

gemessen wurde, so fand es sich, dass die Stral lung der polirten und der geritzten Fläche i Durchschnitt von 20 Versuchen beinahe vollkom men gleich war. Um allen Einwendungen gege dieses Resultat zu entgegnen, welche möglich Weise von einem mehr oder weniger genaue Contakt zwischen der Scheibe und dem Gefäs hergenommen werden konnten, liess er ein cubisch marmornes Gefäss verfertigen, dessen Wände vol kommen gleich dick, aber auswendig auf ei verschiedene Weise bearbeitet waren. Die ei Wand war polirt, die andere matt geschliffen, d dritte in paralleler Richtung geritzt, und d vierte mit ähnlichen Strichen aber in zwei a einander senkrechten Richtungen bedeckt. Nich destoweniger strahlte nun das auf diese Wei zubereitete, mit Wasser gefüllte Gefäss dieselb Menge Wärme von allen vier Seiten aus. Au diesen Versuchen scheint hervorzugehen, dass da angegebene Gesetz wenigstens nicht für alle Arte von Körpern als allgemein gültig angesehen we den kann. Da die angenommene Regel haup sächlich auf Versuche gegründet war, die m Kupfer, Zinn, Zink oder Eisenblech angestel waren, Körper die sich leicht durch die Einwi kung der Luft mit einer dünnen Oxydschich überziehen, so konnte man diesen Umstand mögl cher Weise als die Erklärung der erhaltenen Re sultate annehmen, da dies natürlich schneller be der geritzten Fläche als bei der polirten gesche hen musste, weil die erste eine grössere Berüh rungs-Fläche mit der Luft hat, als die letzte Die Unzulänglichkeit dieser Erklärung wurde jedoc dadurch bewiesen, dass bei mit Gold und Platin an

gestellten Versuchen, wo keine solche Oxydation angenommen werden konnte, die geritzte Fläche eine weit grössere Wärmestrahlung gab als die polirte Fläche. Die ungleiche Dichtigkeit der Oberfläche geschmeidiger Metalle, die eine Folge der verschiedenen technischen Operationen sein musste, durch welche man ihnen verschiedene Grade von Unebenheit oder Politur gibt, führte Melloni zu einer andern möglichen Erklärung jener Erscheinung, um so mehr als man im allgemeinen gefunden hat, dass das Vermögen eines Körpers, die Wärme auszustrahlen, in demselben Grade geringer ist, als seine Dichtigkeit grösser ist. Dies veranlasste ihn, ein cubisches Gefäss verfertigen zu lassen, dessen senkrechte Wände aus 4 mit leicht flüssigem Loth zusammen gelötheten Silberscheiben bestanden; zwei dieser Scheiben waren gehämmert, die beiden andern gegossen. Allen Scheiben wurde anfangs derselbe Grad von Politur gegeben, durch Schleifen mit Bimstein und Kohle, und nachher wurde eine gehämmerte und eine gegossene mit grobem Smirgelpapier geritzt. Das auf diese Weise zubereitete Gefäss wurde mit kochendem Wasser angefüllt, und die Strahlung wurde dann nach der Reihe auf allen Seiten untersucht, wobei man folgendes Resultat erhielt:

die gehämmerte	und polirte	Seite	10°
»	»	und geritzte	»	18°
»	gegossene	und polirte	»	13,7
»	»	und geritzte	»	11,3.

Hieraus ist nun ersichtlich, dass die Ritzung das Vermögen die Wärme auszustrahlen in einer gehämmerten Scheibe vergrössert, dagegen dasselbe

in einer gegossenen vermindert. In der That muss das Ritzen die Dichtigkeit in der Oberfläche der ersten vermindern, und umgekehrt die der zweiten vergrössern.

Melloni zieht daraus den Schluss, dass das Vermögen die Wärme zu strahlen unabhängig von der Politur der Fläche sei, abhängig aber von seiner durch mechanische Bearbeitung veränderten Natur.

Legrand*) hat versucht, die oben erwähnte, von Melloni bestrittene Thatsache theoretisch zu erklären. Bei der Annahme der Richtigkeit des Gesetzes des Cosinus, und dass folglich die *directe* Strahlung von der Oberfläche von ihren Unebenheiten unabhängig sei, nimmt er doch an, dass die *totale* zum grossen Theil durch die Reflection zwischen ihren Unebenheiten entstehe, und folglich von ihr abhängend sei. Ohne Zweifel trägt die Reflection zwischen den Unebenheiten der Fläche dazu bei, das Strahlen der Wärme zu vergrössern, was auch daraus folgen muss, dass ein Körper mit unebener Fläche eine grössere strahlende Fläche hat, als ein vollkommen glatter. Wenn man aber erwägt, dass eine vollkommen glatte Scheibe durch keine Polirmethode kann hervorgebracht werden, und dass eine polirte Fläche von einer geritzten sich blos durch die weniger tiefen Ritzen unterscheidet, so fällt der eine bemerkte Umstand, als Erklärungsgrund für die Erscheinung, die uns hier beschäftigt, weg. Wenn wir uns zwei vollkommen glatte Flächen vorstellen, von denen man die eine mit sehr feinen und sehr nahe aneinander liegenden

*) L'institut. № 252.

Strichen versehen hat, und in der andern tiefere, die aber in demselben Verhältniss auch weiter von einander entfernt sind, so bleibt die vergrösserte Fläche sowohl, als die Reflection zwischen den Unebenheiten in beiden Fällen vollkommen gleich. Die Grösse der Unebenheiten im letzteren wird durch die Menge im ersteren Fall ersetzt. Ausserdem wird Legrand's Hypothese durch Melloni's oben erwähntem Versuch mit nicht metallischen Stoffen gänzlich widerlegt.

Polarisation der Wärme.

In einem vorhergehenden Jahresbericht ist angeführt worden, dass Forbes *) über die Polarisation der Wärme eine Reihe Versuche angestellt und daraus geschlossen hat, dass strahlende Wärme von ungleicher Art, in Hinsicht ihres Vermögens durch Reflection polarisirt zu werden, bedeutend von einander abweiche. Wir haben auch erwähnt, dass Melloni **) zu zeigen versucht hat, dass dieses Resultat durch eine nicht vollkommene Vermeidung derjenigen Nebenumstände, die auf dem Versuch Einfluss haben können, veranlasst wurde, und dass, ganz entgegen dem was Forbes behauptet, alle Arten Wärme, von welcher Wärmequelle sie auch herkommen, oder durch welche diathermane Media sie auch gegangen sein mögen, die Polarisation beständig in demselben Grade erleidet. Dieses veranlasste Forbes ***) seine frühern Versuche zu wiederholen, indem er eine besondere Sorgfalt darauf verwandte, alle die von Melloni angedeuteten Fehlerquellen zu vermei-

*) Jahresbericht 1837. pag. 21.

**) Ebend. 1838. pag. 14.

***) Poggendorff's Annal. XLV. pag. 64.

den, und er ist dessen ungeachtet zu demselben Resultate wie früher gekommen. Er hat auf diese Weise gefunden, dass von der Wärme, die von glühendem Platin ausstrahlend durch eine 0″,06 dicke Glasscheibe gegangen ist, 80—82 Procent polarisirt werden, dass hingegen von der strahlenden Wärme eines mit kochendem Wasser gefüllten Gefässes nur 44 Procent polarisirt werden. Die bei dem ersten Anblick unbegreifliche Verschiedenheit zwischen Melloni's und Forbes's Resultaten, die mit ganz gleichen oder wenigstens in der Hauptsache gleichen Apparaten und Beobachtungsmethoden erhalten waren, hat Forbes, wie es scheint, auf eine vollkommen befriedigende Weise erklärt. Um diese Erklärung beurtheilen zu können, muss man sich vor Allem erst die genauern Umstände sowohl von Forbes's als von Melloni's angewandter Beobachtungs-Methode in's Gedächtniss zurückrufen. Die von der Wärmequelle ausgehende strahlende Wärme wurde durch eine Linse von Steinsalz parallel gemacht. Als polarisirender Apparat dienten zwei Bündel von dünnen Glimmerscheiben, deren Ebenen gegen die Richtungslinie der strahlenden Wärme ungefähr um 35° geneigt waren. Die Wärme, welche durch beide Glimmerbündel gieng, wenn sie so gestellt waren, dass ihre Reflections- oder Polarisations-Ebenen mit einander zusammen fielen, wurde in jedem verschiedenen Versuch = 100 angenommen. Wenn man nun den einen Glimmerbündel so drehte, dass der Reflectionsplan rechtwinklig auf den andern wurde, gab das Galvanometer durch eine Verminderung der auf die thermoelektrische Kette fallenden Wärme zu erkennen.

Die vierte proportionale Zahl zwischen den Anzeigen des Galvanometers vor und nach der Umdrehung, und 100, zeigte wie viel Procent der darauffallenden Wärme der Polarisation entgingen, und der Unterschied zwischen dieser und 100, gab folglich die totale Menge in Procent ausgedrückt, die polarisirt worden war. Wenn man die beschriebene Versuchs-Vorrichtung betrachtet, so sieht man leicht ein, dass die beiden Glimmerbündel auf zwei ganz verschiedene Weisen auf die Resultate einwirken konnten: 1stens durch die specifische Wirkung des Glimmers auf die Diathermansie der durchgehenden Wärme, welche ausschliesslich von der Dicke der Glimmerscheibe abhängt, und 2tens durch die polarisirende Eigenschaft der Bündel, welche wiederum nur von der Menge der Scheiben abhängt. Wenn die Glimmerscheiben eine bedeutende Dicke besitzen, so muss schon die erste Scheibe einen solchen Einfluss auf die darauffallende Wärme ausüben, von welcher Wärmequelle die letztere auch kommen mag, dass in jedem möglichen Falle der eigentliche Polarisations-Versuch mit *einer gewissen Art* von Wärme, nämlich derjenigen die vorzugsweise durch Glimmer geht, angestellt wird. Es ist nun deutlich, dass bei Anwendung solcher Glimmerbündel man dasselbe Verhältniss zwischen den Mengen der polarisirten und nicht polarisirten Wärme erhalten muss.

Um nun die Abweichung zwischen Melloni's und Forbes's Resultaten zu erklären, bleibt noch übrig, die charakteristische Verschiedenheit der von ihnen angewandten Glimmerbündeln anzudeuten. Melloni machte die seinigen auf die Weise, dass er

10 Glimmerblätter zusammen legte, die so dünn waren, wie sie mit dem Messer abgesprengt werden konnten. Forbes dagegen verfertigte die seinigen, indem er ein einziges dünnes Glimmerblatt stark glühte, wodurch es in mehrere dünne Blättchen zertheilt wurde, die weit dünner waren, als man sie auf irgend eine mechanische Weise hervorbringen kann. Um sich vollkommen von dem Einflusse der Dicke der Glimmerscheibe auf die Resultate des Versuchs zu überzeugen, setzte er Blätter von verschiedener Dicke zwischen die Wärmequelle und den polarisirenden Apparat, und fand auf diese Weise, dass ein Blatt von 0,003 Zoll Dicke beinahe gar nicht die Eigenschaften der Wärme von ungleichen Quellen veränderte, dass dagegen ein Blatt von 0,016 Zoll Dicke diese Eigenschaften bis zu einem solchen Grade veränderte, dass die Polarisations-Verhältnisse beinahe ganz dieselben blieben, nämlich 80 Procent, sowohl für die Argand'sche Lampe, als für glühendes Platin und für, bis zu 700° erwärmtes Messing. Vor der Einsetzung des Glimmerblatts wurden jedoch nicht mehr als 66 Procent von der vom erhitzten Messing ausgehenden Wärme polarisirt. Man dürfte also wohl die von Forbes angegebene, von der des Lichts abweichende Eigenschaft der Wärme, dass nämlich ihre ungleichen Modificationen in ungleichem Grade polarisirt werden können, als nun vollkommen bestätigt betrachten können.

Vor mehreren Jahren machte Forbes eine Reihe von Versuchen über die Depolarisation der Wärme bekannt, in welchen er zeigte, dass ein polarisirter Wärmestrahl, gleich einem polarisirten Licht-

strahl, bei seinem Durchgang durch einen krystallisirten Körper, eine Vertheilung in zwei, in einander rechtwinkligen Ebenen polarisirte Strahlen erleide, und dass folglich die Erscheinung der Doppeltbrechung sowohl bei der Wärme als bei dem Lichte stattfinde. Forbes hat jetzt seine Versuche über diesen Gegenstand noch weiter ausgedehnt. Unter Voraussetzung einer vollkommenen Analogie zwischen den gleichartigen Erscheinungen der Wärme und des Lichts, hat Forbes durch Beobachtungen an ungleich dicken Glimmerscheiben das Verhältniss $\frac{o-e}{\lambda}$ bestimmt, welches Fresnel's Formeln enthalten, worin $o-e$ die relative Retardation zwischen dem ordentlichen und dem ausserordentlichen Strahl, und λ die Undulations-Länge bezeichnet. Forbes hat gefunden, dass dieses Verhältniss ungefähr 3 mal geringer als bei dem rothen Lichte und $4\frac{1}{2}$ mal geringer als bei dem violetten Lichte ist. Wenn die eine von diesen beiden genannten Grössen bekannt wäre, könnte man auch die andere danach bestimmen, aber da es noch nicht geglückt ist, auf directem Wege weder die Doppelbrechung noch die Undulations-Länge der Wärme zu bestimmen, so kann man von den Resultaten keinen andern Schluss ziehen, als dass entweder: 1) die Doppelbrechung der Wärme bedeutend geringer als die des Lichts sein müsse, oder 2) dass die Undulations-Länge der Wärme ungefähr 3 mal grösser sein müsse als die des rothen Lichts. Am wahrscheinlichsten ist es, dass diese beiden Umstände stattfinden; aber der geringe Unterschied zwischen den Refractions-Anzeigen der Wärme und

des Lichts, macht es höchst wahrscheinlich, dass das erste das überwiegende sei.

Zugleich wie die Beweise für die vollkommene Analogie zwischen der Wärme und dem Lichte, *qualitativ* betrachtet, durch Forbes's Versuche bedeutend vermehrt worden sind, haben sich durch dieselben neue Verschiedenheiten zwischen ihren Eigenschaften, *quantitativ* betrachtet, erwiesen, wovon wir uns auf theoretischen Wege durchaus keine Rechenschaft geben können.

Forbes hat auch die Refractions-Indices der verschiedenen Wärme-Arten im Steinsalz zu bestimmen gesucht; die Methode, die er hierbei befolgte, bestand darin, dass er bestimmte, unter welchem Winkel die totale Reflection in einem gleichschenklichen Prisma von Steinsalz stattfindet. Ein bemerkenswerthes Resultat dieser Versuche ist, dass alle Wärme-Arten, nachdem sie durch Glas, Glimmer, Alaun u. a. diathermane Media gegangen sind, einen grösseren Refractions-Index als zuvor erhalten. Es war schwer vorauszusehen, dass ein in dieser Hinsicht so gleichartiger Einfluss von Medien ausgeübt werden sollte, die nach dem was Melloni gezeigt hat, eine so ungleiche Diathermansie, wie z. B. Glas und Alaun, besitzen. Indessen kann dieses Resultat vielleicht noch nicht als eine allgemeine Regel betrachtet werden.

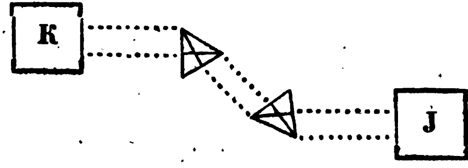
Später, als die eben angeführte Abhandlung, hat Forbes eine neue Reihe von Untersuchungen über Wärme *) herausgegeben; die verschiedenen Abtheilungen sind: "Über die Anwendung des Ther-

*) L. and E. Phil. Mag. 12, 545.

„momultiplicators; — Polarisation der Wärme „durch Turmaline — durch Refraction — durch „Reflection — und circulare Polarisation der „Wärme." Aus den aufgezählten Rubriken ersieht man, dass die eben erwähnte neue Reihe von Untersuchungen von Gegenständen handelt, die Forbes schon früher bearbeitet hatte, und das Hauptsächlichste war also, eine Zusammenstellung und Vervollkommnung der früher mitgetheilten Arbeit zu geben. Nichtsdestoweniger enthält sie auch verschiedenes Neue von Interesse, wovon wir hier nur zwei fernere Beispiele von den schon so zahlreichen Analogien zwischen den Eigenschaften der Wärme und des Lichts mittheilen wollen. Es ist bekannt, dass wenn polarisirtes Licht auf einer refractirenden Fläche unter dem Polarisations-Winkel zurückgeworfen wird, dasselbe ganz und gar in der Incidenz-Ebene polarisirt wird, dass wenn der Incidenz-Winkel *geringer* als der Polarisations-Winkel ist, das Licht in einer Ebene die auf der Incidenz-Ebene der entgegengesetzten Seite liegt, gegen die primitive Polarisations-Ebene polarisirt wird, dass aber im Gegentheil, wenn der Incidenz-Winkel *grösser* ist als der Polarisations-Winkel, die neue Polarisations-Ebene auf dieselbe Seite von der Incidenz-Ebene, wie die primitive, fällt. Forbes hat nun gezeigt, dass dieses Gesetz in allen Punkten auch für die Wärme gültig ist.

Das andere Beispiel ist ein vollkommen geglückter Versuch, mit der Wärme das schöne Experiment zu bewerkstelligen, durch welches Fresnel gezeigt hat, dass das durch zwei inwendige totale Reflectionen unter 45° Azimuth-Verschiedenheit

zwischen der Polarisations- und Incidenz-Ebene polarisirte Licht, circulär polarisirt wird. Bei seinem ersten Versuch wandte Forbes ein Parallelipiped von Steinsalz an, ähnlich Fresnel's Glasparallelepipedon, dessen Winkel aber nach Fresnel's Formel bestimmt waren, mit Anwendung des Refractions-Indexes vom Steinsalz für das Licht. Die von diesen Parallelepipeden verursachte Depolarisation war zwar nicht vollkommen, aber doch sehr bedeutend und folglich unzweifelhaft an den Tag gelegt. Da aber die Winkel des Parallelepipeds auf den Grund des Refractions-Indexes vom Steinsalz für das *Licht* bestimmt worden waren, welcher grösser ist als der für die *Wärme*, so konnte er auch nicht eine vollkommene Depolarisation hervorbringen, weswegen Forbes dasselbe gegen zwei gleichseitige Prismen vertauschte, bei welchen die totale Reflection, nach seinen Berechnungen und mit Rücksicht auf den kleineren Refractions-Index der Wärme, vollkommener erreicht werden sollte. Diese Prismen wurden so aufgestellt, wie es beistehende Figur versinnlicht. Die strahlende Wärme wurde durch die



Glimmer-Säule J polarisirt, und in den beiden Prismen gegen die analysirende Säule K reflectirt. Da die Polarisations-Ebene der Säule J mit der Reflections-Ebene zusammenfiel, so verhielten sich die Intensitäten bei 0° und 90° Azimuth-Unter-

schied zwischen den beiden Polarisations-Ebenen der Säulen wie 100 : 40, d. h. ungefähr dasselbe Verhältniss, als wenn gar keine Reflection stattgefunden hätte; wurde aber die Säule J so gedreht, dass ihre Polarisations-Ebene 45° mit der Reflections-Ebene machte, so wurde das oben erwähnte Verhältniss wie 100 : 94,5, und folglich die Depolarisation beinahe vollkommen.

Früheres Schmelzen des Schnees an den Baumstämmen.

Es ist eine allgemein bekannte Erscheinung, dass der Schnee früher in der Umgebung der Baumstämme oder anderer Gegenstände schmilzt, als auf freiem Felde. Fusinieri hat eine Reihe von Untersuchungen über die Ursachen dieser Erscheinung angestellt, welche ihn zu dem Schluss geführt haben, dass diese Erscheinung gegen die allgemein angenommenen Ansichten von der Wärmestrahlung streite. Melloni*) hat eine Beurtheilung dieser Untersuchungen mitgetheilt, und sucht darin darzuthun, dass alle die von Fusinieri aufgestellten Thatsachen, weit entfernt gegen unsere Ansichten von der strahlenden Wärme zu streiten, im Gegentheile vollkommen mit diesen übereinstimmten, insofern man nämlich auf die von ihm selbst entdeckten Eigenschaften der verschiedenen Arten von Wärme Rücksicht nimmt. Nach seiner Meinung rührt diese Erscheinung davon her, dass der Schnee blos die Wärme von einer gewissen Diathermansie absorbire, und dass er die Eigenschaft besitze, in einem weit höheren Grade die Wärme zu absorbiren, die von gewissen erwärmten Körpern ausstrahlt, als die directe Wärme der Sonne. Um eine hiermit analoge Erscheinung

*) Poggendorff's Annal. XLIV. pag. 357.

hervorzubringen, befreite er seine thermoelektrische Säule von ihrem gewöhnlichen Kienruss-Überzug, und bestrich sie statt dessen mit Bleiweiss, versah sie an beiden Enden mit Röhren, die die Wärmestrahlung der von allen umgebenden Gegenständen verhinderte, und verschloss das eine Rohr, während dem er durch das andere die von einer Lampe ausgehenden und durch eine Steinsalz-Linse concentirten Wärmestrahlen auf die mit Bleiweiss bestrichene Säule fallen liess. Das mit der Säule verbundene Galvanometer zeigte dann eine constante Deviation von 15°. Wenn er nun dicht vor der Kette ein Stück graues Papier einsetzte, welches die directen Strahlen der Lampe gänzlich aufhielt, wich die Nadel des Galvanometers nach und nach immer mehr vom Nullpunkt ab, und blieb nach einigen Minuten auf 35°,5 stehen. Wir haben also hier ein Beispiel, dass ein durch Strahlung erwärmter Körper mehr als eine doppelt so grosse Wirkung als die directe Strahlung ausübt. Wir geben hier die Erklärung dieser Erscheinung mit Melloni's eignen Worten.

"Wir nehmen an, dass die zu der thermo-„elektrische Säule unmittelbar kommenden Strah-„len in 100 gleiche Theile vertheilt sind und „dass 10 von diesen absorbirt, die übrigen aber „durch Reflection zurückgeworfen werden. — Neh-„men wir nun an, dass das dazwischen gesetzte „Papier, nachdem es von der Wärmequelle er-„wärmt worden ist, nur 25 Strahlen zur Säule „schickt, dass aber von diesen 20 absorbirt und „5 reflectirt werden, so ist es klar, dass die vom „Papier ausstrahlende Wärme, obgleich um drei

„Viertel schwächer als die directe Wärme der „Quelle, doch die wirksame Seite der Säule dop„pelt so viel erwärmt als letztere, und folglich eine „doppelt so grosse Wirkung hervorbringt."

Als Poggendorff die Abhandlung Melloni's in seinen Annalen mittheilte, bemerkte er in Bezug auf die angeführte Erklärung dass sie nicht befriedigend wäre, wenn man nicht annähme, dass die strahlende Wärme durch ihre Absorption eine Veränderung in ihrer Qualität erleide; — und die Richtigkeit dieser Bemerkung scheint in der That unbestreitbar zu sein. Denn wenn wir zu Melloni's oben angeführten numerischen Annahmen zurückkehren, so müssen wir voraussetzen, dass die directe Wärme aus der Quelle nicht mehr als 10 Wärme-Strahlen von einer solchen Diathermansie enthält, dass sie von dem Bleiweiss absorbirt werden können. Mehr als diese 10 Strahlen kann folglich die Papierscheibe nicht empfangen, und noch weniger wiedergeben, insofern sie nicht das Vermögen besitzt, die übrigen Wärme-Arten, die sie absorbirt, in einerlei Art umzuwandeln. Die Entwickelung, die unsere Ansichten über die strahlende Wärme durch die vortrefflichen Arbeiten von Melloni erhalten haben, ist noch so neu, dass wir uns keineswegs wundern dürfen, wenn einige Fragen über diesen Gegenstand noch unbeantwortet sind; und unter diesen muss man wohl mit allem Recht den Einfluss der Absorption auf die Diathermansie rechnen. So lange die Wärme strahlend ist, bemerken wir bei derselben ungleiche Arten mit bestimmt verschiedenen Eigenschaften. — Wenn sie durch Absorption in einem Körper zu ge-

bundener, oder thermometrischer Wärme übergegangen ist, haben wir wenigstens noch nicht bei derselben eine jener Eigenschaften entdeckt, die auf irgend eine Weise ihren Ursprung charakterisiren. Der oben erwähnte Versuch, so wie viele andere, scheinen bis jetzt deutlich zu beweisen, dass die Wärme, nachdem sie von einem Körper absorbirt worden ist, ihre primitiven Eigenheiten verloren hat, und dass sie, wenn sie sich von neuem in Form von strahlender Wärme von dem erwärmten Körper offenbart, neue Eigenschaften zeigt, die von ihrem ersten Ursprung ganz unabhängig sind, und nur von dem erwähnten Körper abhängen, der jetzt als die eigentliche Quelle betrachtet werden muss.

Da man nun fragen könnte, in wie fern man berechtigt sei anzunehmen, dass der eben angeführte Versuch der erwähnten Erscheinung bei dem Schnee analog sei, was voraussetzt, dass dieser so wie das Bleiweiss, das Vermögen besitze, in ungleicher Menge ungleiche Wärmestrahlen zu absorbiren, so hat Melloni verschiedene andere Resultate mitgetheilt, welche die Frage auf eine directere Weise entscheiden.

Man setzte die wie gewöhnlich geschwärzte thermoelektrische Säule zwischen eine Argand'sche Lampe und eine vermittelst einer Spiritus-Lampe zu 400° erhitzte Kupferscheibe, und näherte sie der einen oder der andern dieser Wärmequellen, bis dass die Nadel des Galvanometers auf den Nullpunkt zeigte, welches dann anzeigte, dass das Strahlen der beiden Quellen von gleicher Intensität war. Die Säule wurde nun vertauscht mit einer Messingröhre von der-

selben Form und Grösse, versehen mit einer, in Bezug auf die Axe, senkrechten Scheidewand, welche das Rohr in zwei gleiche Theile theilte die man mit frischem Schnee von 0° anfüllte. Man bemerkte die Zeit, welche der Schnee erforderte, um in dem einen, oder in dem andern Raum zum Schmelzen zu kommen, welches beständig zuerst in dem, gegen das erwärmte Kupfer gewandte Ende stattfand. Im Durchschnitt von mehreren Versuchen war der Schnee in letzterem Ende nach 4 Minuten verschwunden, wogegen die Schnee-Masse, die der Argandschen Lampe zugekehrt war, $9\frac{1}{2}$ Minuten erforderte. Ein cylindrisches Gefäss wurde mit frischem Schnee bis oben angefüllt, welchen man mit einem Holzlinial abschnitt, um ihn mit dem Rande des Gefässes gleich zu machen. Die so gebildete ebene Fläche wurde senkrecht den Wärmestrahlen einer Argand'schen Lampe ausgesetzt, und die Hälfte davon mit einem schwarzen Papier bedeckt, das aber den Schnee doch nicht unmittelbar berührte. Die Strahlen der Lampe fielen also theils auf den Schnee, theils auf das Papier. Nach einer viertel Stunde ungefähr war der Schnee 3 bis 4 Linien tiefer unter dem Papier als daneben in der unmittelbar bestrahlten Fläche weggeschmolzen. Hernach wurde der Apparat in denselben Zustand wie vorher gesetzt, mit dem Unterschiede jedoch, dass die Argand'sche Lampe mit einer 400° warmen Kupferscheibe vertauscht war. Die Erscheinung zeigte sich dann gerade in umgekehrter Ordnung wie zuvor, d. h. der Schnee, welcher der directen Strahlung ausgesetzt war, war bedeutend mehr geschmolzen, als der Theil, der durch das

Papier davor geschützt war. Diese Versuche beweisen vollkommen, dass der Schnee in sehr verschiedenen Graden das Vermögen besitzt, ungleiche Wärme-Arten zu absorbiren; der zuletzt angeführte beweist dabei den von Poggendorff angedeuteten Einfluss des absorbirenden Körpers auf die Diathermanie.

Über die Sonnenwärme und die Temperatur des Weltraums.

Pouillet*) hat eine während mehrerer Jahre fortgesetzte Untersuchung über die Intensität der Sonnenwärme, das strahlende und absorbirende Vermögen der Atmosphäre, die Temperatur des Planetenraums u. m. a. Gegenstände, die alle zur Kenntniss und Bestimmung der Temperatur der Erdoberfläche beitragen, bekannt gemacht. Um die Intensität der Sonnenwärme zu bestimmen, bediente er sich eines eignen Instruments, das er Pyrheliometer nennt, und das aus einem mit einem dünnen Silberbleche verfertigten, cylindrischen, mit Wasser gefüllten Gefäss besteht, dessen einer mit Kienruss geschwärzter Boden abwechselnd rechtwinklig gegen die Sonnenstrahlen und im Schatten gegen den Himmel in gleichen Zeitperioden gerichtet gehalten wird, während die Temperatur des Wassers vermittelst ein durch den andern Boden eingebrachtes Thermometer beobachtet wird. Durch Zusammenstellung der Beobachtungen der Erwärmung des Wassers in der ersten Stellung, und seine Erkaltung in der letzten, kann man die von den Sonnenstrahlen ausgeübte Wirkung bestimmen; diese kann man dadurch ausdrücken, dass man bestimmt, wie gross die Temperatur-Erhöhung wird in ei-

*) Poggendorff's Annal. XLIV. pag. 25. 482.

nem Kubik-Centimeter Wasser von der Wärme, die in einer Minute von einer Fläche von einem Quadrat-Centimeter absorbirt wird. Diese Wirkung muss dann das unmittelbare erwärmende Vermögen der Sonnenstrahlen ausdrücken, vermindert um die von der Atmosphäre ausgeübte Absorption. Diese letztere hängt natürlicher Weise von dem Wege, welchen die Sonnenstrahlen durch die Atmosphäre zurückgelegt haben, ab, also von der Höhe der Sonne über dem Horizont. Durch Zusammenstellung einer grossen Menge von Beobachtungen hat Pouillet gefunden, dass die Resultate in folgender einfachen Formel zusammengefasst werden können:

$$t = Ap^{\varepsilon}\text{*)}$$

in welcher ε den Weg der Sonnenstrahlen durch die Atmosphäre bezeichnet, zurückgeführt auf die eigne Höhe der letzteren, und als Einheit A und p, zwei Constanten, von welchen die erste das eigentliche erwärmende Vermögen der Sonnenstrahlen ausdrückt, und p die Menge derselben, die

*) Diese Formel ist ganz dieselbe wie die, welche Biot, Poisson und Arago, in ihrem Berichte über Melloni's Versuche, für die Absorption der homogenen Wärme in diathermanen Medien, oder von nicht homogener Wärme in solchen Medien, welche alle Wärme-Arten in gleichem Verhältniss absorbiren, aus dem angeführten Versuche hergeleitet haben. Da bezeichnet aber die Grösse A nicht nur die ursprüngliche Intensität, sondern das Product derselben, und einen Factor welcher von der Reflection auf den Gränzflächen abhängt. Dieser Factor ist beständig kleiner als 1 und A folglich kleiner als die ursprüngliche Intensität. Hieraus muss also folgen, dass Pouillet die Intensität der Sonnenwärme zu niedrig geschätzt hat, da er A als den Ausdruck für dieselbe ansieht.

übrig bleibt nach der Absorption in der Atmosphäre. Die Versuche haben $A = 1,7633$ gegeben, was also ausdrückt, dass die Wärmemenge, welche die Sonne in einer Minute auf eine Fläche ausstrahlt, die einen Quadrat-Centimeter Ausdehnung hat und von der Sonne so weit wie die Erde entfernt ist, hinreichend ist, um einem Cubus Wasser von einem Centimeter Seite eine Temperatur-Erhöhung von $1^{o},7633$ mitzutheilen. Die Quantität p wechselte für ungleiche Beschaffenheiten in der Atmosphäre, zwischen 0,79 und 0,72, was ein Beweis ist, dass die Atmosphäre von 0,21 bis 0,28 der Sonnenwärme, die in senkrechter Richtung hindurchgeht, absorbirt.

Mit diesen den Versuchen entnommenen Datis hat Pouillet verschiedene Berechnungen angestellt, die hier kurz angeführt werden sollen.

Wenn man die Wärmemenge berechnet, die jährlich der ganzen Erde und ihrer Atmosphäre zuströmt, und man sie über die ganze Erdoberfläche als gleich vertheilt ansieht, so findet man, dass sie hinreichend wäre, eine Eisschicht von mehr als 31 Meter Dicke zu schmelzen.

Wenn die Wärmemenge, die in jeder Minute von der Sonne auf ein Quadratcentimeter Oberfläche der Erde ausgestrahlt wird, bekannt ist, so kann man daraus leicht finden, wie gross die Wärmemenge ist, die in derselben Zeit von der ganzen Sonnen-Oberfläche ausgestrahlt wird; diese muss nämlich das Product sein von $1^{o},7633$, multiplicirt mit der in Quadrat-Centimetern ausgedrückten Fläche einer Sphäre, deren Radius der Entfernung zwischen der Sonne und der Erde gleich ist. Eine einfache Rechnung zeigt dann,

dass, wenn die ganze von der Sonne ausstrahlende Wärme ausschliesslich angewandt würde, um eine auf der Erd-Oberfläche befindliche Eisschicht zu schmelzen, so würde in jeder Minute eine Lage von 11,80 Meter Dicke schmelzen, und folglich im Verlauf eines Jahres eine Schicht von 1551 französischen Lieues. Wenn man das wärmestrahlende Vermögen der Sonnen-Oberfläche kennen würde, so könnte man danach ihre Temperatur bestimmen, unter der Voraussetzung jedoch, dass das Gesetz von Dulong und Petit über die Abkühlung der Körper auf beliebig hohe Temperaturen erstreckt werden kann, was durch directe Versuche, die Pouillet bis zu 1000° erstreckt hat, ganz wahrscheinlich wird. Das Emissions-Vermögen der Sonne ist uns vollkommen unbekannt. Man kann aber doch gewisse Gränzen angeben, innerhalb welcher es sich wahrscheinlich befinden muss; — nämlich die *grösste* mögliche oder 1, und die *kleinste* die bei einem Körper beobachtet worden ist oder $\frac{1}{10}$. Die erste dieser Gränzen giebt die Wärme der Sonne zu einer Temperatur von 1461° und die letzte zu 1761° an; nach dieser Berechnung würde also die Temperatur der Sonne zwischen der Weissglühitze des Eisens und seiner Schmelztemperatur liegen, also vergleichbar sein mit derjenigen, die man durch chemische oder elektrische Processe hervorbringen kann.

Um sich über den Einfluss, den die Atmosphäre auf die Temperatur der Erdoberfläche ausüben kann, Rechenschaft zu geben, fängt Pouillet damit an, die Gesetze des Gleichgewichts der Temperatur in einem mit einer diathermanen Schicht umgebenen sphärischen Körper, der sich im Mit-

telpunkt einer sphärischen Hülle befindet, theoretisch zu bestimmen. Das Resultat dieser Untersuchung, für deren Einzelnheiten wir auf die Abhandlung verweisen, ist, dass wenn die diathermane Schicht dasselbe Absorptions-Vermögen für diejenige Wärme besitzt, die von der Umgebung ausgeschickt wird, wie für diejenige, welche vom Körper kommt, sie keinen Einfluss auf das Resultat hat, d. h. dass dann nicht eher ein Gleichgewicht stattfindet, als bis der Körper und die Umgebung dieselbe Temperatur besitzen; dass aber, wenn diese diathermane Schicht die Wärme des Körpers in einem grössern Verhältniss absorbirt, als die der Umgebung, die erstere endlich eine höhere Temperatur als die letztere, und die Schicht selbst eine niedrigere Temperatur als diese beiden erhalten muss. Dieser schon früher von Fornier bewiesene Einfluss der diathermanen Media ist sehr merkwürdig. Wenn wir uns z. B. vorstellen, dass die Temperatur der Umgebung beständig bei 0° unterhalten wird, und dass das Absorptions-Vermögen des diathermanen Mediums für die von demselben ausgehende Wärme 0,3, und für die vom Körper ausgehende Wärme 0,8 wäre, so findet man durch die Berechnung, dass der im Mittelpunkte der Umgebung befindliche Körper bis zu 45°,5 erwärmt wird, während dessen die Temperatur der diathermanen Schicht bis 10° unter Null fällt. Die Wärme, die also der Erde zustrahlt, besteht aus der Wärme der Sonne und der des Weltraums. Was die erstere betrifft, so ist es, auf den Grund der bekannten Versuche über die Absorption der Wärme durch diathermane Media im Allgemeinen, höchst wahrscheinlich, dass sie von der Atmosphäre in ge-

ringerer Menge absorbirt wird, als die, die von der Erde ausgeht. Was aber die zweite betrifft, scheint sich beim ersten Anblick das Umgekehrte zu zeigen, wenn man sie als von einer Wärmequelle von sehr niedriger Temperatur ausgehend betrachtet. Man darf jedoch bei der Betrachtung der letzteren Wärme ja nicht die Quantität mit der Qualität der Wärme verwechseln. Was die erstere betrifft, so kann man sie sich sehr wohl vorstellen repräsentirt von der Wärme, die aus einer geschlossenen sphärischen Umgebung von sehr niedriger Temperatur ausstrahlt. Was dagegen die letztere anbelangt, so würde diese Vorstellungsart sehr unrichtig sein. Die Wärme des Weltraums kann nicht anders gedacht werden als ausgestrahlt von der unendlichen Menge, der Sonne wahrscheinlich analoger Körper, womit derselbe erfüllt ist.

Die richtigste Vorstellung, die man sich von der erwähnten geschlossenen Umgebung machen kann, ist demnach, dass eine unendliche Menge Punkte von ihrer Oberfläche eine der Sonnenwärme analoge Wärme ausstrahlen, dass aber der bei weitem grössere Theil derselben nicht die geringste Wärme ausschickt. Es ist also nicht ungereimt sich die Wärme des Weltraums von derselben Beschaffenheit wie die der Sonne vorzustellen, und also anzunehmen, dass sie gleich dieser in geringerer Menge von der Atmosphäre absorbirt wird als die Wärme der Erde.

Man kann sich daher ganz gut vorstellen, dass die Erde, wenn sie auch gar nicht von der Sonne erwärmt würde, doch eine bedeutend höhere Temperatur als der Weltraum selbst haben würde.

Um wenigstens annähernd die Temperatur des

Weltraums oder die Quantität Wärme, welche von demselben auf die Einheit des Flächenmaasses strahlt, zu schätzen, bestimmt Pouillet zuerst, auf den Grund der oben erwähnten Data, die Quantität Wärme, welche von der Sonne im Durchschnitt unter dem Äquator einem Quadrat-Centimer zuströmt, welche er = 0,56 findet. Diese Quantität, zusammen mit der von dem Weltraum zuströmenden unbekannten Wärmemenge, muss dann, durch die Atmosphäre wirkend, deren Absorptions-Vermögen für die hineinfallende Sonnenwärme durch Versuche bestimmt worden ist, eine Temperatur von 27°,5 oder die bei dem Äquator beobachtete Mitteltemperatur hervorbringen. Sich hierauf stützend, findet er einen Ausdruck für die gesuchte Temperatur des Weltraums, welcher nichts anderes Unbestimmtes enthält als das Absorptions-Vermögen der Atmosphäre für die von der Erdoberfläche ausgehenden Wärme. Wenn diese als die grösste mögliche, oder = 1 angenommen wird, so findet man für die entsprechende Weltraums-Temperatur — 175°. Nimmt man sie aber zu 0,8 an, was, wie Pouillet in einer eignen Reihe von Versuchen darzulegen versucht hat, der kleinste mögliche Werth ist, so wird diese Temperatur — 115°. Pouillet meint, dass der wahrscheinlichste Werth zwischen diesen beiden Gränzen liege, oder bei — 142°.

Eine Berechnung der Wärmemenge, die im Verlauf eines Jahres aus dem Weltraum der Erde zuströmt, zeigt, dass diese hinreichend wäre, eine Eisschicht von 26 Meter Dicke zu schmelzen. Oben ist schon erwähnt worden, dass während derselben Zeit die Sonnenwärme eine Schicht von

31 Meter schmelzen könnte; also empfängt die Erde jährlich eine Wärmemenge, die hinreichend ist, um eine Eisschicht von 57 Meter Dicke zu schmelzen; wobei der Weltraum $\frac{5}{6}$ der Quantität von der Sonnenwärme beiträgt.

Mit Bezug hierauf macht Pouillet noch folgende Bemerkung: „man wird ohne Zweifel erstaunt sein, dass der Weltraum mit seiner Temperatur von — 142°, der Erde eine so bedeutende Wärmemenge mittheilen könne, die fast der mittlern, welche die Sonne ihr mittheilt, gleich kommt; beim ersten Anblick scheint dieses Resultat so sehr gegen die angenommenen Ansichten über die Kälte des Weltraums und die wärmende Kraft der Sonne zu streiten, dass man sie als unzulässig betrachten könnte. Unterdessen muss erwägt werden, dass die Sonne in Bezug auf die Erde nur fünf Milliontheile von dem Himmelsgewölbe einnimmt, und dass sie also, um dieselbe Wirkung hervorzubringen, zweihundert tausend mal mehr Wärme ausschicken muss als der Weltraum mit seiner Temperatur von — 140°."

„Auf der andern Seite könnte man zu dem Gedanken verleitet werden, dass die Kraft der Sonne in der oben erwähnten Berechnung allzu hoch geschätzt worden sei. Denn wenn man statt der Wärmemengen die Temperaturen untersucht, so kommt man zu folgendem Resultat: würde die Sonne nicht auf die Erdoberfläche wirken, so würde ihre Temperatur auf — 89° fallen. Da die Mitteltemperatur unter dem Äquator 27°,5 ist, so folgt, dass die Wirkung der Sonne allein eine Temperatur-Erhö-

„lung von 116°,5 in den Aequatorialzonen her-
„vorbringt."

Durch Pouillet's Untersuchung veranlasst, bemerkt Elie de Beaumont*), dass er schon vor 2 Jahren bei Untersuchungen über die Ursachen, welche gemeinschaftlich zu der höhern Temperatur während der geologischen Perioden beitragen konnten, darunter auch den diathermanen Einfluss der Atmosphäre gezählt habe, der wahrscheinlich damals in mehrerer Hinsicht von anderer Beschaffenheit war als jetzt. Er hält es nicht für unwahrscheinlich, dass der Druck der Atmosphäre während den Steinkohlenperioden bis zu 1 Meter gestiegen sei, und dass die Temperatur der Erdoberfläche allein aus dieser Ursache damals um viele Grade höher war als jetzt. Die Untersuchungen von Adolph Brongniart haben es wahrscheinlich gemacht, dass in dieser Periode die Luft weit mehr Kohlensäure enthalten habe als jetzt. Sauerstoff konnte ebenfalls in grösserer Menge vorhanden gewesen sein, und sich später durch die Folge von Verbrennungen vermindert haben. Eben so vermuthet er, dass in dieser Periode, wo es kein Polareis gab, die Wassergas-Menge in der Atmosphäre weit bedeutender gewesen sei als jetzt.

Wärme, entwickelt durch Reiben.

Wenn zwei Körper gegen einander gerieben werden, wird bekanntlich Wärme entwickelt, die in gewissen Fällen hinreicht, um leicht entzündliche Körper anzuzünden; — aber welchen Antheil der eine oder der andere dieser Körper an dieser Erscheinung, in Hinsicht seiner Natur und der Beschaffenheit seiner Oberfläche nimmt, ist

*) L'institut. № 241.

bis jetzt noch unbekannt. Hierüber hat Becquerel *) eine Untersuchung mitgetheilt.

Es ist leicht einzusehen, wie vielen Schwierigkeiten man begegnet, wenn man das ungleiche Verhältniss bestimmen will, in welchem zwei ungleiche gegen einander geriebene Körper Wärme entwickeln. Die Ungleichheit im wärmeleitenden Vermögen und in der Wärme-Kapacität der Körper, so wie die Transmission der entwickelten Wärme von dem einen Körper zum andern, üben einen bedeutenden, für die eigentliche Frage aber fremden Einfluss aus, welcher sehr schwer, wenn nicht unmöglich, vollkommen zu entfernen ist.

Um aber die Frage soviel wie möglich auf den einfachsten Ausdruck zurückzuführen, stellte Becquerel seine Versuche auf folgende Weise an. Den Körpern, mit welchen der Versuch vorgenommen werden sollte, und die vorzugsweise unter den schlechten Wärmeleitern gewählt wurden, gab man dieselbe Form und Grösse. Das Reiben wurde durch eine solche Vorrichtung bewerkstelligt, dass man den Druck und die Schnelligkeit bestimmen konnte.

Der Temperatur-Unterschied der beiden geriebenen Flächen wurde rasch nach ihrer Trennung mit einer thermoelektrischen Säule, welche mit einem Galvanometer in Verbindung stand, gemessen. Wenn der Versuch mit zwei gleichen Körpern angestellt wurde, von welchen der eine eine glatte, der andere eine geritzte Fläche hatte, zeigte letzterer stets eine höhere Temperatur als der erstere.

Von den Versuchen mit ungleichen Körpern

*) L'institut. № 249.

theilen wir hier einige Resultate mit in welchen der erstgenannte Körper derjenige ist der bei dem Reiben die meiste Wärme annimmt.

Polirtes Glas u. Kork im Verhältniss*) wie 34:5
Mattgeschliffenes Glas und Kork . . . wie 40:7
Silber und Kork . . . . wie 50:12
Caoutschouc und Kork. . . . . wie 29:11

Es ist bis dahin noch nicht möglich gewesen, trotz der zahlreichen, mit ungleichen Arten von Körpern gemachten Versuchen, irgend ein einfaches Gesetz ausmitteln zu können, und zwar wegen der Menge verschiedener Ursachen, die gemeinschaftlich das Endresultat bedingen. Doch kann man so viel daraus schliessen, dass die Natur des geriebenen Körpers einen Einfluss auf die Erscheinung ausübt, der nicht allein von dem Wärme leitenden Vermögen, der Wärme-Capacität, und der Beschaffenheit der Oberfläche des Körpers abhängt.

Hinsichtlich des Zusammenhanges zwischen Hervorbringung von Wärme und von Elektricität durch Reibung, hat Becquerel folgenden Schluss aus seinen Versuchen gezogen: Das Reiben der Körper gegen einander verursacht eine Entwickelung von Wärme und Elektricität, welche in einer gegenseitigen Abhängigkeit stehen; diese ist aber so verwickelt, dass es noch nicht möglich gewesen ist, zu bestimmen, welche von beiden der andern vorangeht. In dieser Hinsicht lässt sich also blos muthmassen, dass die Wärme durch die

*) Was hier eigentlich unter *Verhältniss* zu verstehen ist, ist nicht deutlich genug ausgedrückt. Die oben erwähnten Versuche geben, wie schon gesagt, die Temperaturunterschiede zu erkennen; sie sind aber nicht hinreichend, um irgend ein Verhältniss zu bestimmen.

Elektricität entsteht, wenn die Körper von derselben Natur, und schlechte Wärmeleiter sind, und sich blos hinsichtlich der Beschaffenheit ihrer Oberflächen unterscheiden. Die Fläche, die sich am meisten erwärmt, nimmt negative Elektricität, die andere positive an. Wenn die Körper ungleich sind, findet ein weit verwickelteres Verhältniss statt.

Die hier angeführte Zusammenstellung über die Wärme und Elektricität, veranlasste Becquerel eine gleiche zwischen dem Lichte und der Elektricität zu machen, welche wir hier mit seinen eigenen Worten anführen wollen. "Man weiss", sagt er, "dass die Phosphorescenz jedes„mal hervorgebracht wird, wenn die Atome eines „schlechten Leiters der Elektricität, durch Schlag, „Reibung, Wärme, Licht, elektrischen Schlag „oder durch die Zersetzung bei chemischen Pro„cessen erschüttert werden. Diese Ursachen sind „ganz dieselben wie die, welche Elektricität ent„wickeln; wenn die Erscheinung molecülairer „Art ist, so muss die Wiedervereinigung der, „bei den Partikeln entwickelten Elektricität, eine „unendliche Menge kleiner Funken hervorbringen, „die zusammen einen Schein der Art wie die Phos„phorescenz bilden. Man kann folglich bei dieser „letzteren einen elektrischen Ursprung annehmen."

"Wir waren vollkommen unwissend über den „Ursprung der Phosphorescenz bei den Leucht„würmern und Infusorien, bis Ehrenbergs „Untersuchungen uns hierüber Aufschluss ga„ben. Dieser Physiolog hat mit vieler Sorgfalt „das Licht untersucht, welches die Infusorien „und Anneliden, die das Meer leuchtend machen,

„hervorbringen. Als er unter seinem Mikrosko[p]
„einen Wassertropfen, der solche kleine Thie[r]
„enthielt, betrachtete, sah er mit Erstaunen, da[ss]
„das diffuse Licht, das sie umgab, nichts ander[s]
„war, als die Vereinigung einer Menge Funke[n]
„die von allen Theilen des Körpers ausgienge[n]
„besonders bei den Annaliden. Diese Funken,
„die mit grosser Schnelligkeit auf einander folg-
„ten, hatten eine solche Ähnlichkeit mit elek-
„trischen Funken, dass Ehrenberg kein Be-
„denken trug, sie als identisch mit diesen zu be-
„trachten. Er hat sich ausserdem überzeugt,
„dass das ausgeschickte Licht nicht durch eine
„besondere Secretion entsteht, sondern durch
„die Willkühr des Thieres, und dass diese sich
„äussert, so oft das Thier durch mechanische
„oder chemische Mittel gereizt wird, d. h. wenn
„man das Wasser in Bewegung versetzt, oder in
„dasselbe Alkohol oder Säure hineingiesst. Die-
„ses zeigt eine neue Analogie zwischen diesen
„Thieren und den elektrischen Fischen, die nicht
„eher als bis man sie reitzt einen elektrischen
„Schlag von sich geben."

"In Betracht aller dieser Umstände sollte man
„wohl berechtigt sein, mit Berzelius und an-
„deren Physikern anzunehmen, dass das durch die
„Verbrennung entwickelte Licht als das Resultat
„einer unendlichen Menge kleiner elektrischer
„Funken, die durch die Vereinigung des brennen-
„den mit dem verbrennenden Körper hervorge-
„bracht werden, betrachtet werden könne."

"Wir sehen also, dass das Vereinigungsband
„zwischen dem Lichte, der Wärme, und der
„Elektricität von Tag zu Tag enger wird, und

„dass diese drei Materien, die in der moleculairen „Constitution der Körper eine so bedeutende Rolle „spielen, nach aller Wahrscheinlichkeit, von ei- „nem und demselben Principe herrühren, das „ätherischer Natur, und in dem Raume und in „allen Körpern verbreitet ist.”

Elektricität. Theorie ihrer Vertheilung.

Von Faraday's Versuchen über Elektricität sind in diesem Jahre die 11te, 12te, 13te und 14te Fortsetzung bekannt gemacht worden. Die 3 ersten beschäftigen sich mit der Theorie der Vertheilung der Elektricität in einem isolirten Körper unter der Einwirkung eines in der Entfernung stehenden elektrisirten Körpers. In der 11ten *) Fortsetzung sucht Faraday zwei allgemeine Grundsätze für die Theorie der Elektricität aufzustellen, nämlich 1tens, dass die ganze Wirkung eines elektrisirten Körpers auf einen andern, oder was Faraday *Induction* nennt, unmittelbar von Partikel zu Partikel des isolorirenden Gegenstandes geschieht, welcher diese trennt, und 2tens dass zwei ungleich isolirende Media ein ungleiches Vertheilungs-Vermögen (different inductive capacitees) haben. Ein Satz, wie der erste, der vollkommen unsere ersten Grundbegriffe hinsichtlich der Theorie der Elektricität umwirft, und von einem Naturforscher wie Faraday, als ein unmittelbares Resultat einer genauen Untersuchung aufgestellt ist, muss unsere Aufmerksamkeit im höchsten Grade auf sich ziehen. Welchen Werth Faraday selbst auf diesen Gegenstand legt, ersieht man am besten aus folgendem Auszuge: “Unter den Wirkungen verschiedener Art in welche

*) Phil. Mag. XIII. pag. 281. 355. 412.

„man die Elektricität eintheilt, giebt es keine, „meiner Meinung nach, welche an Wichtigkeit „diejenige, die wir *Induction* nennen, übertrifft, „oder ihr nur vergleichbar wäre. Diese hat den „ausgedehntesten Einfluss auf die Erscheinungen „der Elektricität, da es scheint, dass sie an allen „Theil nimmt, und sie hat ganz den Character eines „wichtigen Grundprincips. Ihre richtige Auffassung ist so wichtig, dass wir, wie mir scheint, „in unsern Untersuchungen über die Gesetze der „Elektricität keine Fortschritte machen können, „wenn wir uns nicht vorher mit ihrer Natur „genau bekannt gemacht haben" und "Körper „können nicht eine absolute, sondern nur eine „relative Ladung annehmen, und durch ein Princip, „welches dasselbe ist, wie das was wir *Induction* „nennen. Eine jede Ladung ist durch Induction „unterhalten. Die Erscheinungen der Intensität „umfassen alle das Princip der Induction. Alle „Erregung (excitation) der Elektricität, hängt von „der Induction ab, oder steht mit ihr in directem Zusammenhange. Alle Ströme setzen eine „vorhergehende Intensität, und folglich also eine „vorhergehende Induction voraus. Die *Induction* „scheint eine wesentliche Rolle, sowohl bei der „ersten Entwickelung der Elektricität, als bei den „daraus entstehenden Erscheinungen zu spielen."

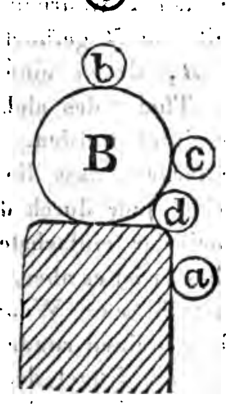
Die bekannte Thatsache, dass ein zerlegbarer Körper, der im flüssigen Zustande einem elektrischen Strome freien Durchgang gestattet, sich in seine einfachen Bestandtheile zerlegt, zeigt eine ganz entgegengesetzte Erscheinung, wenn er sich in fester Form befindet; dieses veranlasste F a r a d a y, als eine Bedingung für den Durchgang des Stromes,

eine gewisse eigne moleculaire Anordnung anzunehmen, entstanden durch eine Induction von Partikel zu Partikel, welche sowohl in festem als in flüssigem Zustande stattfindet, deren Wirkungen aber im ersten Falle von den Kräften, welche die Partikeln in einer bestimmten, gegen einander relativen Lage halten, entgegengewirkt wird. Dadurch wird er veranlasst zu schliessen, dass die Induction von Partikel zu Partikel geschieht, und um die Richtigkeit dieser Annahme darzulegen, stellte er mehrere experimentale Beweise an, von denen die hauptsächlichsten hier kurz angeführt werden sollen. Der erste allgemeine Satz, den Faraday zu beweisen sucht, ist, dass kein Körper, weder Leiter noch Nichtleiter, irgend eine absolute Ladung von positiver oder negativer Elektricität annehmen kann. Auf folgende Weise sucht er dieses durch Versuch zu beweisen. Ein isolirtes Holzgestell von kubischer Form und 12 Fuss Seite, wurde mit einem Netz von Metalldraht umgeben, dessen Theile alle in vollkommene metallische Berührung durch Streifen von Zinnfolie gebracht wurden. Auf der einen Seite wurde eine 6 Fuss lange Glasröhre befestigt, durch welche ein Metalldraht, der mit einer starken elektrischen Maschine in Verbindung stand, mitten in die von dem Würfel eingeschlossene Luftmasse hineinreichte. So lange der Würfel isolirt war, befand sich das Metallgewebe in starker elektrischer Ladung; wenn dagegen das Metallgewebe mit der Erde in Verbindung gesetzt wurde, war die Leitung mit der Maschine rasch unterbrochen, und wenn man in demselben Augenblick oder gleich darauf den Würfel isolirte, so zeigte es sich

dass die eingeschlossene Luftmasse nicht das geringste Vermögen besass, dem Würfel eine Ladung mitzutheilen. Faraday schliesst nun hieraus, dass die eingeschlossene Luftmasse nicht die geringste elektrische Ladung annehmen kann — ein Resultat das gewiss nicht unerwartet sein sollte. Den Fall hingegen, wo ein Leiter von einem Nichtleiter umgeben ist, hat Faraday keinem Versuche unterworfen, obgleich er bestimmt äussert, dass in diesem Falle ebenfalls keine absolute Ladung stattfinden kann. Er betrachtet hier den isolirten Leiter, in gleichem Verhältniss zu den Wänden des Raumes stehend, wie die innere Belegung einer Leidner Flasche zu dem äussern. Diese Annahme betrachtet er als hinreichend bewiesen durch die von Coulomb dargelegte Thatsache, dass alle Elektricität in einem geladenen Leiter sich auf seiner Oberfläche befinde, woraus hervorgeht, dass ein Leiter der Elektricität nicht körperlich geladen (bodily charged) werden könne. Zur Widerlegung der bis jetzt angenommenen Erklärungs-Art dieser Thatsache, wodurch dieselbe auf die abstossende Kraft in der freien Elektricität zurückgeführt wird, ist nichts angeführt.

Den angeführten Satz, dass alle Induction von Partikel zu Partikel geschieht, und dass keine unmittelbare Einwirkung auf Entfernung stattfindet, will Faraday dadurch einleuchtend machen, dass er zu beweisen sucht, dass die Inductions-Wirkung selbst nicht nothwendig nach der geraden Linie geschehe, sondern dass sie durch verschiedene Umstände genöthigt werden kann, krummlinige Umwege zu nehmen. Um dieses zu beweisen, wendet Faraday folgende Vorrichtung an. Ein

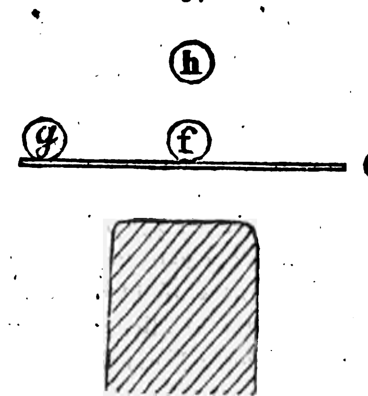
Cylinder aus Schellack verfertigt, von 0,9 Zoll Durchmesser und 7 Zoll Länge, wurde vermittelst eines an dem einen Ende angebrachten hölzernen Fusses aufrecht aufgestellt. Nachdem das obere Ende des Cylinders durch Reiben negativ elektrisirt worden war, wurde auf dasselbe eine Messing-Kugel B von 1 Zoll Durchmesser gelegt. Die durch die Induction in der Kugel *B* entstandene Ladung wurde untersucht, indem man eine kleine Kugel von Ebenholz, mit einem Hefte von Schellack befestigt, in Berührung mit der Kugel *B* brachte, welche dabei in Verbindung mit der Erde gesetzt wurde. Die grosse Kugel wurde aufs Neue isolirt



und die der kleinen Kugel mitgetheilte Elektricität wurde auf die gewöhnliche Weise mit der Drehwaage von Coulomb untersucht und gemessen. Die nummerischen Resultate waren:

bei	*a*	über	1000°
	b	—	149
	c	—	270
	d	—	512
	b	—	130.

Die kleine Kugel war jedenfalls mit positiver Elektricität geladen. Wenn die Kugel bei *e* gehalten wurde und die zurückgestossene negative Elektricität nachher abgeleitet worden war, befand sich die Kugel mit positiver Elektricität geladen und stärker, als wenn sie in *b* in Berührung mit der grossen Kugel war. Faraday hält die Resultate bei *a*, *c* und *d* von der Beschaffenheit wie sie unter der Voraussetzung, dass die Induction in gerader Linie vor sich gehe, vorauszusehen waren, aber bei *b* und *e* nimmt er ein ganz anderes Verhältniss an: "hier," sagt er, "ist die „Ladung offenbar durch Induction entstanden, „aber eine Induction in *krummer Linie*, denn „die Kugel kann nicht, während sie von *b* bis „über 6 Zoll weit von *B* geführt wird, wegen „der Form von *B*, durch eine gerade Linie „mit irgend einem Theile des elektrisirten Schel-„lackcylinders vereinigt werden. Jede Vermu-„thung, sagt er ferner, dass die Induction auf „irgend eine Weise quer durch die Metallmasse „wirke, muss bei der einfachsten Betrachtung „verschwinden; besser ist es aber, einen thatsäch-„lichen Beweis anzuführen. Wenn man statt der „Kugel *B* sich einer kleinen runden Metallscheibe „bedient, so wird die Kugel des Elektrometers „sowohl *auf* als *über* ihrer oberen Fläche ge-„laden; wenn aber die Scheibe bis zu $1\frac{1}{2}$—2 „Zoll Durchmesser vergrössert wird, (*C*), so er-„hält die Kugel keine Ladung bei *f*, obgleich „näher an ihrem Rande bei *g* oder darüber bei *h*



„Ladung entsteht. Hieraus ist es klar, dass „die Induction nicht *durch* das Metall, sondern „um dasselbe in krummer Linie durch die Luft „gegangen ist."

Ein ähnlicher Versuch wurde mit einer Halbkugel vorgenommen, und gab dasselbe Resultat, nämlich: dass die Induction um ihren Rand geht (Here the induction fairly turned a corner). Diese Versuche sind hier umständlich angeführt worden, theils weil sie die Grundlage selbst des von Faraday aufgestellten theoretischen Satzes ausmachen, theils damit es der Beurtheilung eines jeden überlassen bleibe, in wie weit man sie als beweisend betrachten könne. Über die Art, wie man seine Versuche nach den bis jetzt allgemein angenommenen Ansichten erklären kann, hat Faraday selbst nichts weiter angeführt, was man doch bei solchen Versuchen erwarten durfte. Er hat sich beständig auf die Betrachtung der unmittelbaren Wirkung des elektrisirten Cylinders auf eine Elektrometer-Kugel beschränkt, ohne jemals auf die in der Metallkugel durch Induction entwickelte Ladung Rücksicht zu nehmen. Wenn man die bei-

den sich berührenden Kugeln als ein Ganzes betrachtet, und man sich darnach von der durch Induction entstandenen Elektricitäts-Vertheilung auf der Oberfläche des Körpers Rechenschaft zu geben sucht, unter Voraussetzung des Gleichgewichts der freien positiven Elektricität sowohl in sich selbst, als mit der negativen des Cylinders, so wird man, aller Wahrscheinlichkeit nach, zu einem Resultat kommen, das in aller Hinsicht mit den Resultaten der angeführten Versuche übereinstimmt.

Faraday sagt, dass die Achtung, die er vor Männern wie Epinus, Cavendish, Poisson u. a. habe, welche die Induction als eine geradlinige Wirkung betrachten, ihn lange zurückgehalten habe, sich bestimmt für diese Ansicht, die er nun aufstellt, auszudrücken. Aber indem er die Grundprincipien, von welchen diese Männer ausgegangen sind, verworfen hat, erachtete er es nicht für nöthig, zu zeigen, dass er irgend Rücksicht auf die Resultate ihrer Forschungen genommen habe.

Um zu vergleichen, was er verschiedene Inductionscapacität ungleicher Materien nennt, bediente sich Faraday zweier vollkommen gleicher Instrumente, die er Inductivapparate nennt, und die aus zwei concentrischen Sphären bestehen, von denen die äussere ungefähr dieselbe Construction hat, wie die sogenannten Magdeburgischen Halbkugeln. Vermittelst eines angebrachten Hahnes kann die zwischen beiden Sphären befindliche Luft ausgepumpt und durch andere Gasarten ersetzt werden; und da die beiden äussern Halbkugeln sich von einander trennen lassen, kann man in den Zwischenraum zwischen beiden Kugeln nichtleitende Körper wie Schellack, Schwefel u. a. einbringen. Der

Apparat kann also als eine Art Leidner Flasche betrachtet werden, in welcher die beiden Metall-Belegungen unveränderlich sind, worin aber der isolirende Körper nach Gutdünken geändert werden kann. Wenn der eine Apparat, mit Luft gefüllt, eine Ladung erhielt, welche, nachdem ihre Intensität gemessen, dem andern Apparate mitgetheilt wurde, welcher irgend einen andern Körper, z. B. Gummilack enthielt, so war die Ladung beider Apparate ungefähr gleich, aber jede um die Hälfte geringer als die primitive. Wenn man hingegen damit anfieng den Schellackapparat zu laden, und im Übrigen wie zuvor verfuhr, so zeigte sich jede Ladung der Apparate um die Hälfte grösser als die primitive. Die physische Ungleichheit, die hierdurch zwischen der Luft und dem Schellack angezeigt ist, nennt Faraday ihre relative inductive Capacität. Von der oben erwähnten Ansicht ausgehend, dass alle Induction von Partikel zu Partikel sich mittheile, meint Faraday, diese Ungleichheit zeige ein ungleiches Vermögen an, mit welchem die verschiedenen Materien die inductive Wirkung mittheilen, und sieht hierin eine neue Bestätigung seiner Erklärungsweise der Inductions-Erscheinungen. Jeder der noch nicht in der Hauptsache Faraday's Ansicht angenommen hat, muss aber hierin eine Bestätigung der schon früher bekannten Thatsache finden, dass nämlich eine Scheibe von Schellack als Nichtleiter zwischen zwei Condensator-Scheiben angewendet, das Vermögen besitzt, selbst eine Ladung zu empfangen, welche sie beibehält, nachdem die Scheiben hinweggenommen worden sind.

Die 12te und 13te Fortsetzung *) enthalten eine weitere Entwickelung der in der 11ten aufgestellten Ansichten, und die 14te **) enthält allgemeine Betrachtungen über die Natur der elektrischen Kräfte und über das Verhältniss, in welchem sie zu den magnetischen stehen.

Faraday ist nicht der Meinung, dass seine Theorie von der Induction etwas in Betreff der Natur der elektrischen Kräfte voraussetze oder bestimme, sondern sie betreffe nur ihre Vertheilung. Die Frage über das Daseyn von *einem* oder *zwei* elektrischen Fluida, oder ob überhaupt ein Fluidum existirt, lässt er ganz unberührt. Er betrachtet alle Partikeln, sowohl der Leiter als der Nichtleiter an und für sich als Leiter, welche sowohl körperlich als polarisch Ladung empfangen können. Das grössere oder geringere Vermögen der Partikeln, die in ihnen selbst entwickelten Kräfte einander mitzutheilen, bestimme, ob das Aggregat derselben ein Leiter oder ein Nichtleiter ist. In der Absicht, auch die Frage zu beantworten, ob die laterale Wirkung oder Induction eines Stromes, welchen er für identisch mit dem Magnetismus hält, so wie die Induction eines statischen Stromes, von Partikel zu Partikel geschehe, oder ob ihr Einfluss in der Entfernung unmittelbar sey, hat er mehrere Versuche angestellt, die hauptsächlich darin bestanden, dass er untersucht, welche Wirkung ungleichartige Körper auf die Bildung eines elektri-

*) Phil. Mag. XII. pag. 426. 430.

**) Ibid. XIII. pag. 462 und Phil. Transact. 1838. Part. II. pag. 265.

schen Stromes ausüben, der in einem Leiter der Elektricität durch Induction eines Magneten entsteht, wenn die Körper sich zwischen dem Leiter und dem Magneten befinden.

Das Resultat dieser Untersuchung ist: "dass „der dazwischen liegende Körper gar keinen Ein„fluss auf die Erscheinung ausübt, oder mit an„dern Worten, dass obgleich die inductive Kraft „der statischen Elektricität sich vermittelst der „dazwischen liegenden Partikeln fortpflanzt, so „pflanzt sich die transverselle inductive Kraft des „Stromes, die ebenfalls auf Entfernung wirken „kann, nicht auf dieselbe Weise, sondern un„mittelbar, fort."

Freie Elektricität ohne Propagations-Vermögen.

Pfaff*) hat durch angeführte Versuche über die Vertheilung der Elektricität in einem isolirten Leiter unter dem Einfluss eines in Entfernung stehenden elektrisirten Körpers zu beweisen gesucht:

1. Dass die in den Lehrbüchern allgemein dargestellte Lehre von der Vertheilung der Elektricität unrichtig sei.

2. Dass ein Elektrometer, das vermittelst eines isolirten Metalldrahtes mit einem Conductor in Verbindung gestellt wird, auf welchen die Elektricität vertheilend wirkt, beständig mit derselben Elektricität divergirt, wie die vertheilende, an welcher Stelle des Conductors diese Verbindung geschieht.

3. Dass die durch Vertheilung entwickelte gleichnamige Elektricität zwar nicht als eigentlich freie auf der ganzen Oberfläche des Conductors

*) Poggendorff's Annalen XLIV. pag. 332.

angesehen werden könne, sich aber doch als freie an jeder beliebigen Stelle des Conductors ableiten lasse, und endlich:

4. Dass die ungleichnamige Elektricität, die durch Vertheilung an dem der Quelle der Elektricität zugekehrten Ende zwar gesammelt worden ist, eine anziehende und abstossende Wirkung auf einen fremden Gegenstand äussere, dass ihr aber alles Mittheilungs-Vermögen mangelt, dass sie also zugleich frei und gebunden ist. Diese Resultate, die Pfaff nach der gewöhnlichen Theorie von der Vertheilung der Elektricität unerklärlich findet, hat er hauptsächlich von der gewiss nicht unbekannten Thatsache hergeleitet, dass wenn man mit einem isolirten oder nicht isolirten Leiter einen durch Vertheilung elektrisirten Conductor berührt, an dem dem Conductor zugekehrten Ende die Intensität der daselbst entwickelten Elektricität nicht vermindert, sondern im Gegentheil meistens vermehrt wird.

Hierdurch veranlasst, hat Riess*), in vollkommener Übereinstimmung mit der angenommenen Theorie, von allen von Pfaff für unerklärlich gehaltenen Umständen bei den Versuchen vollständig Rechenschaft gegeben, indem er gezeigt hat, dass die Resultate, zu welchen Pfaff gekommen war, sich dadurch erklären, dass derselbe ausser Acht gelassen hatte, die vertheilende Einwirkung des Leiters, der die vertheilte Elektricität fortführen sollte, in Erwägung zu ziehen.

Neuer Condensator.

Péclet**) hat einen neuen, sogenannten dop-

*) Poggendorff's Annal. XLIV. pag. 624.

**) Ann. de Chimie et de Physique LVIII, 442.

pelt elektrischen Condensator angegeben, mit welchem die geringsten Spuren von elektrischer Spannung vervielfacht werden können, so dass sie merkbar und mit dem Elektrometer messbar werden.

Das Instrument besteht aus 3 eben geschliffenen Glasscheiben, die ganz und gar mit Goldblatt überzogen sind. Die erste, die wir *A* nennen wollen, ist an einem gewöhnlichen Goldblatt-Elektrometer befestigt. Ihre obere Fläche ist mit Firniss überzogen. Die zweite Scheibe *B* liegt auf der ersten, und ist auf beiden Seiten gefirnisst. Ein kleiner vergoldeter Messingstiel ist an einem Punkt ihrer Peripherie angebracht, und in der Mitte ist sie mit einer Handhabe von Glas versehen, sowie ein gewöhnlicher Condensatordeckel. Über dieser liegt endlich die dritte Scheibe *C*, die durchbohrt ist für die Handhabe an *B*. Als Handhabe zu dieser Scheibe dient eine Glasröhre, die so weit ist, dass sie die Handhabe von *B* umfassen kann, die aber kürzer ist als diese.

Will man nun die elektromotorische Kraft eines Metalls in Berührung mit Gold erforschen, so berührt man die Scheibe *C* mit demselben, während *B* mit der Erde in Verbindung steht. Dieses Verfahren wird mehrere Male wiederholt, und jedes Mal wird die Ladung von *A* und *B* deutlich um etwas vermehrt. Wenn endlich vermittelst der Handhabe *B*, sowohl *B* als *C* fortgehoben werden, so trennen sich die Goldblätter des Elektrometers, und dies um so mehr, je grösser die Anzahl der Berührungen war.

Um einen Begriff von dem consendirenden Ver-

mögen des Instruments zu geben, werden folgende Resultate angeben:

Wenn die obere Scheibe mit einem Eisendraht 1, 2, 3, 4, 5 und 10 Mal berührt wurde, wichen die Goldblätter um $9^2/_3{}^0$, 20^0, 25^0, 31^0, 41^0 und 89^0 von einander ab.

Wurde der Versuch mit Platindraht angestellt, der durch das Glühen von allen, auf seiner Oberfläche befindlichen fremden Materien befreit war, und mit der Hand gehalten, nachdem diese mit destillirtem Wasser gewaschen war, so zeigte eine Berührung nur eine schwache Abweichung, die nach 3 Berührungen bis zu 15^0 und nach 20 bis zu 52^0 gesteigert wurde.

Die auf diese Weise gefundenen, und bis jetzt vermissten experimentellen Bestätigungen des Daseins der elektromotorischen Kraft zwischen dem Platin und dem Golde, sind von Peclet auch mit einem gewöhnlichen Condensator, dessen Empfindlichkeit aufs höchste getrieben war, gefunden worden.

Als Resultat der Versuche von Péclet mit dem doppelten sowohl als mit dem einfachen Condensator wird angegeben, dass alle Metalle relativ zum Golde positiv sind, und dass ihre Reihenfolge untereinander folgende ist: Zink, Blei, Zinn, Wismuth, Antimon, Eisen, Kupfer, Silber und Platin. Wismuth, Antimon und Eisen verhielten sich einander so ähnlich, dass nur durch eine grosse Anzahl von Versuchen ihre Ordnung in der Reihe erhalten werden konnte.

Verminderung des Leitungsvermögens der Metalle durch die Temperatur.

Im Jahresbericht für 1836 ist das Resultat von Versuchen angeführt, welche Lenz über den Einfluss der Temperatur auf das elektrische Lei-

tungs-Vermögen des Silbers, Kupfers, Messings, Eisens und Platins anstellte. Lenz *) hat nun seine Versuche noch weiter auch auf Gold, Zinn und Blei erstreckt. Das allgemeine Resultat der erstgenannten Versuche, welches eine bedeutende Verminderung des Leitungsvermögens mit der Erhöhung der Temperatur zeigte, ist auch durch die Versuche mit diesen letzteren bestätigt worden. Um im Zusammenhange eine Übersicht seiner Versuche aufzustellen, theilt Lenz folgende Tabelle mit:

	Leitungsvermögen bei		
	0°	100°	200°
Silber	136,25	94,45	68,72
Kupfer . . .	100,00	73,00	54,82
Gold	79,79	65,20	54,49
Zinn	30,84	20,44	14,78
Messing . . .	29,33	24,78	21,45
Eisen	17,74	10,87	7,00
Blei	14,62	9,61	6,76
Platin	14,16	10,93	9,02

Aus dieser Tabelle ergiebt sich sowohl der bedeutende Einfluss, den die Temperatur auf die Leitung der Elektricität im Allgemeinen ausübt, als auch die bedeutende Ungleichheit, die in dieser Hinsicht zwischen den Metallen stattfindet. Man sieht nämlich, dass die Ordnung zwischen den verschiedenen Metallen in Hinsicht ihres Leitungsvermögens nicht dieselbe ist bei 100° oder bei 200° wie bei 0° und dass dieses also von der Temperatur abhängig ist.

Lenz **) hat auch vergleichungsweise das Lei-

*) Poggendorff's Annal. XLV. pag. 105.

**) Ibid. XLIV. pag. 345.

tungsvermögen des Quecksilbers, Antimons und Wismuths zu dem des Kupfers bestimmt, aber dies blos für eine gewisse Temperatur, nämlich 15° R.

Er nahm das Leitungsvermögen des Kupfers bei dieser Temperatur gleich 100 an, und fand demnach:

Das Leitungsvermögen des Quecksilbers = 4,66
— — — — Antimons = 8,87
— — — — Wismuths = 2,58.

Ferner untersuchte Lenz den Leitungswiderstand einer concentrirten Kupfervitriol-Lösung mit Bezug auf das von Fechner angegebene Verhalten, dass nämlich an der Übergangsfläche zwischen der Flüssigkeit und dem metallischen Kupfer die Elektricität einen Widerstand trifft, der in keinem Zusammenhange mit dem Leitungswiderstand der Flüssigkeit oder des Metalls steht. Die Art, wie er bei diesen Versuchen zu Werke geht, ist im wesentlichen dieselbe, wie die, welche er anwendete, um das Leitungsvermögen der Metalle zu bestimmen. In den Seitenwänden eines parallelepipedischen Gefässes von Holz wurden Einschnitte in gleichen Entfernungen gemacht, in welche vierseitige Kupferscheiben eingesetzt werden konnten; diese letzten waren untereinander parallel, und schlossen zwischen sich einen vierseitigen Raum ein, dem man eine beliebige Breite geben konnte. Das Gefäss wurde sodann mit einer gesättigten Kupfervitriol-Lösung gefüllt, die Kupferscheiben mit einem Multiplicator in Verbindung gesetzt, und zugleich auch mit demselben magnetoelektrischen Apparate, welchen Lenz bei seinen Versuchen über das Leitungs-

Vermögen anwendete. Nachdem der Leitungswiderstand in dem Inductions-Apparate und dem Multiplicator durch vorläufige Versuche bestimmt war, im Vergleich zu dem Leitungs-Widerstand in einem Kupferdraht von 1 Fuss Länge und 0,000856 englische □ Zoll Durchschnitt, würden auf dieselbe Weise die vergrösserten Widerstände bestimmt, wenn der Inductions-Strom in dem erwähnten Apparate durch ungleich dicke Lagen von Kupfervitriol-Lösung geleitet wurde. Das Resultat dieser Versuche zeigte, dass der Leitungswiderstand der Schichten der Flüssigkeit nicht in demselben Verhältniss wie ihre Dicke zunimmt, dass dieser Widerstand aber ausgedrückt werden kann durch die Summe zweier Zahlen, von denen die eine der Dicke proportional, und die andere eine Constante ist. Die erste Zahl drückt also den eigentlichen Leitungswiderstand der Flüssigkeit aus, und die andere den Leitungswiderstand an der Übergangsfläche zwischen der Flüssigkeit und dem Kupfer.

In Zahlen ausgedrückt sind die Resultate folgende: Wenn man mit Fechner den Leitungswiderstand des Kupfers als umgekehrt proportional der Durchschnittsfläche annimmt, und als Einheit den Leitungswiderstand eines Kupferdrahts von 1 Fuss Länge, aber von beliebiger Dicke, z. B. 1 □ Linie annimmt, so hat man mit einer Schicht Kupfervitriol-Lösung von 1 Fuss Länge und 1 □ Linie Durchschnitt:

für das Leitungsvermögen der Flüssigk. = 6857500
— den Übergangs-Widerstand zwischen
der Flüssigkeit und dem Kupfer = 393000

Da man aber gewöhnlich in den elektrischen

Säulen den flüssigen Leitern eine weit grössere Durchschnittsfläche giebt, als den metallischen Leitern, so hat Lenz einen andern für die Praxis passenderen Ausdruck für den relativen Leitungswiderstand des Metalls und der Flüssigkeit mitgetheilt. Dieser drückt den Leitungswiderstand der Flüssigkeit aus, berechnet für 1 □ Zoll Fläche und 2 Linien Dicke (welche die gewöhnlich vorkommende Dicke der flüssigen Schichten ist zwischen dem Kupfer und Zink in gewöhnlichen Trogapparaten). Bei dieser Voraussetzung wird:

Leitungswiderstand der Flüssigkeit = 101,2
— — der Übergangsfläche = 348,0

wobei als Einheit der Leitungswiderstand eines Kupferdrahts von 1 Fuss Länge und 0,0008856 engl. □ Zoll Durchschnittsfläche angenommen ist.

Luftleerer Raum ist ein Nichtleiter.

Masson*) hat versucht, den luftleeren Raum eines Barometers als Leiter für einen elektrischen Strom anzuwenden, in der Vermuthung dass er dadurch einen fortdauernden Lichtstrom hervorbringen könne. Er schmolz in dem obern Ende eines Barometers einen Platindraht ein, den er in Verbindung mit dem einen Pole einer Säule vereinigte, während er das Quecksilber mit dem andern verband. Er mochte die Quecksilber-Fläche so viel wie er wollte dem Platindrahte nähern, es gelang ihm niemals irgend ein Licht oder einen Funken zwischen denselben zu entdecken. Hieraus schliesst er, dass der luftleere Raum den elektrischen Strom nicht leitet, und dass die statische Elektricität, die sich an den Polen einer Säule zeigt, durch das Anziehen leichter Körper auch

*) L'institut. № 249.

bei einer Säule von vielen Paaren äusserst schwach sein müsse, und endlich, dass dieses nicht von derselben Ursache wie die dynamische Wirkung der Säule herzurühren scheine. Die Richtigkeit dieses Schlusses ist um so schwerer einzusehen, da kein näherer Grund dafür angeführt worden ist.

Nachdem Masson auf diese Weise gefunden zu haben glaubte, dass hinsichtlich der Fortpflanzung durch den luftleeren Raum eine wesentliche Verschiedenheit zwischen der Elektricität, die in einer Säule und der, welche auf statischem Wege entwickelt wird, stattfände, hat er zu bestimmen gesucht, in wie fern diese letztere, wenn sie sich im luftleeren Raume ausbreitet, sich wie ein elektrischer Strom verhält; allein bis jetzt ist er noch zu keiner befriedigenden Beantwortung dieser Frage gekommen.

In Beziehung hierauf erinnert Arago*), dass Savart schon vor längerer Zeit eine Magnetisirung durch augenblickliche Entladung der statischen Elektricität durch den luftleeren Raum hervorgebracht habe. Als Beispiel dafür führt er an, dass ein elektrischer Schlag, welcher durch eine luftleere Glasröhre und eine mit ihr in Verbindung stehende dünne Messingstange geleitet wird, die Nadeln, die in derselben Entfernung von der Röhre und der Messingstange angebracht waren, in demselben Grade magnetisirt hatte.

Leitungsvermögen der Flamme.

Andrews**) hat das Vermögen gewisser Flammen, die Elektricität zu leiten, mit besonderer

---

*) L'institut. № 252.

**) Poggendorff's Annal. XLIII. pag. 310.

Rücksicht auf die oft geäusserte Vermuthung untersucht, dass diese Eigenschaft nicht von der Flamme, sondern von der durch die hohe Temperatur verdünnten Luft herrühre. Diese Meinung ist von Andrews Versuche vollkommen widerlegt worden; dieselben haben bei der Flamme des Spiritus, des Leuchtgases, des Äthers, des Wasserstoffs, der gewöhnlichen Holzkohlen u. m. a. Stoffe ein sehr merkbares Leitungsvermögen dargethan, welches den zunächst darüber liegenden oder umgebenden Luftschichten beinahe ganz abgeht, obgleich die Temperatur dieser Schichten hinreichend war, den Entladungsdraht zum Glühen zu bringen. Die Versuche geschahen mit elektrischen Strömen von ungleicher Stärke und Ursprung, theils hergeleitet von einfachen, theils von aus mehreren Paaren bestehenden hydroelektrischen Säulen, theils auch von einer magnetoelektrischen Maschine. Als Prüfungsmittel für die Fortpflanzung des Stromes diente zum Theil ein Galvanometer, meistens aber das von Faraday angewandte Reactionsmittel, durch den Strom eine Lösung von Jodkalium zu zerlegen, mit welcher ein mit Stärke-Kleister überzogener Papierstreifen getränkt war.

In diesen Versuchen zeigte sich bei allen untersuchten Flammen eine sehr merkwürdige Eigenheit, die gewiss in nahem Zusammenhange mit dem von Erman vor mehreren Jahren entdeckten unipolaren Leitungsvermögen steht, die aber doch, der Form wegen in der sie sich hier zeigt, Aufmerksamkeit verdient. Andrews fand nämlich, dass wenn die Messingröhre einer Argand'schen Gaslampe mit dem negativen Pole einer aus

hreren Paaren bestehenden Säule verbunden, d dabei eine mit dem positiven Pole in Verdung stehende Spirale von Platindrath in den ssen Luftstrom über der Flamme gehalten wird, e dieselbe zu berühren, sich ein sehr deuter Strom fortpflanzte; — wenn man aber, bei igens ganz gleicher Vorrichtung, nur die Richg des Stromes umkehrt, so dass der positive l mit der Messingröhre in Verbindung steht, r negative aber mit der erhitzten Luft, so ren alle Spuren eines elektrischen Stromes auf. Venn die Platinspirale in die Flamme selbst genkt wurde, so entstand wohl ein elektrischer rom, sowohl wenn der positive Strom einer aus ehreren Paaren bestehenden Säule von oben oder n unten eingeleitet wurde, als auch in umgehrter Richtung, obgleich im ersteren Falle unleich stärker als im letzteren. Wenn aber nur n Paar als Elektromotor angewandt wurde, war r Strom im letzteren Falle ganz abgebrochen. iese Eigenschaft der Flamme, den Strom in der nen Richtung zu leiten und in der entgegengesetzten zu isoliren, bestätigt Andrews fernerhin auf eine sehr schlagende Weise. Es ist bekannt, dass in einem gewöhnlichen Saxton'schen agnetoelektrischen Apparate die Richtung des elektrischen Stromes für jede Umdrehung des Ankers zweimal gewechselt wird. Wenn die beiden Leitungsdrähte mit einem Papierstreifen, der mit einer Stärke-Lösung und Jodkalium überzogen ist, in Berührung gebracht werden, so muss die Reaction des reducirten Jods sich an den beiden Berührungs-Punkten offenbaren. Wenn jetzt der eine Draht mit der Messingsröhre, der andere

mit dem Papierstreifen vereinigt wird, und ein dritter Draht den letztgenannten mit der Flamme verbindet, so zeigt sich, während dem die Maschine im Gange ist, die Jodreaction an dem Punkt wo der Leitungsdraht der Maschine das Papier berührt, aber durchaus nicht an den andern Berührungspunkten. Hieraus ergiebt sich also dass die Flamme auf den magnetoelektrischen Strom dieselbe Art von Einfluss wie ein Gyrotrop ausübt, obgleich sie natürlicher Weise nicht wie dieser den in einer gewissen Richtung gehenden Strom umkehrt, sondern ihn blos ausschliesst.

Die Erklärung dieser sonderbaren Eigenschaft der Flamme glaubt Andrews von dem früher genannten, von Erman entdeckten unipolaren Leitungsvermögen derselben herleiten zu müssen, jedoch mit der Abänderung, dass man die Flamme nicht als vollkommenen Nichtleiter des negativen Stromes ansehen müsse, sondern blos als weit unvollkommeneren Leiter für diesen als für den positiven. Hieraus müsste dann folgen, dass die negative Elektricität, um bis zu einem merkbaren Grade von der Flamme fortgepflanzt werden zu können, eine weit grössere Berührungsfläche zwischen jener und dem Pole der Säule als die positive Elektricität erfordere. Als Bestätigung dieser Ansicht führt Andrews an, dass ein sehr merkbarer Strom entstand, wenn dem negativen Leiter eine grössere Berührungsfläche mit der Flamme gegeben wurde, und der positive blos mit der Spitze ihren Rand berührte, wogegen beinahe keine Spur von Strom sich zeigte, wenn die Leiter eine umgekehrte Anordnung hatten.

Theorie der Säule.

Die Theorie der elektrischen Säule fährt fort, der Gegenstand verschiedenartiger Ansichten zu sein. Fechner, der in einer Reihe von Abhandlungen höchst interessante und lehrreiche Beiträge zur Beantwortung der Frage mitgetheilt hat, hatte in der im vorigen Jahresberichte erwähnten Abhandlung "Rechtfertigung der Contact-Theorie des Galvanismus", unter andern Beweisen für die Richtigkeit der Ansichten der genannten Theorie, auch einen aufgestellt, der, weil er entscheidend sein sollte, weil er direkt auf die [illegible] gieng, allgemein Fechner's *experimentum crucis* genannt worden ist, und der darin besteht, dass er zeigte, dass zwei Säulen, aus einer gleichen Menge von Zink-Platinpaaren bestehend, mit einander in entgegengesetzter Richtung verbunden, niemals einen elektrischen Strom gaben, wenn die Flüssigkeit der einen reines Wasser, und die der andern eine Säure oder irgend eine Salzlösung war.

Die elektromotorischen Kräfte dieser beiden Säulen erhielten sich also einander in statischem Gleichgewicht, und mussten folglich gleich stark sein, woraus wiederum hervorzugehen scheint, dass diese Kräfte unabhängig von den chemischen Wirkungen sind, welche natürlicherweise in beiden Säulen höchst ungleich sein mussten. Unterdessen hat nun Schönbein *), ein eifriger Vertheidiger der sogenannten chemischen Theorie, zu beweisen gesucht, dass Fechners *experimentum crucis* durchaus nichts für, und nichts gegen die eine oder die andere Ansicht beweise. Er hat seine Beobachtungen auf mehrere verschiedene Weisen angestellt;

*) Poggendorff's Annal. XLIV. pag. 59.

und dabei zwar einige leicht erklärbare Anomalien gefunden, die im ersten Augenblick nach einer in der Beschaffenheit der Kette entstandenen Veränderung, bald in der Richtung der einen bald in der Richtung der andern Säule, die Gegenwart eines Stromes anzeigten; im Wesentlichen aber haben doch alle diese Versuche zu denselben Resultaten geführt wie der von Fechner, nämlich dass nach einigen Augenblicken ein völliges Gleichgewicht wieder eintrat, nachdem dasselbe durch zufällige Ursachen gestört worden war. Um diese Thatsache mit der chemischen Theorie vereinbar zu machen, nimmt Schönbein seine Zuflucht zu De la Rive's sogenannten Contrecourants oder den Strömen die in der Säule selbst in einer der eigentlichen entgegengesetzten Richtung entstehen. Diese sollten nach seiner Meinung, in einem um so höheren Grade stattfinden, je grösser der Leitungswiderstand zwischen den Polen beider Säulen ist, woraus folgt, dass die unzweifelhaft grössere Menge Elektricität, die in derjenigen Säule entsteht, wo der grösste chemische Process stattfindet, hinsichtlich des grösseren Leitungswiderstandes der anderen, in der Form von Contrecourant in der erstgenannten gezwungen werden sollte neutralisirt zu werden. Wenn man auch das Daseyn solcher Gegenströme und ihre Abhängigkeit von einem vermehrten Leitungswiderstande zwischen den Polen zugiebt, so ist es doch schwer auf diesem Wege eine passende Erklärung zu geben, warum die Wirkungen von zwei ganz ungleichen Kräften, durchaus gleich sein sollten. Schönbein's Art zu schliessen giebt eine neue Veranlassung zu der Bemerkung,

die man im allgemeinen vielleicht berechtigt ist gegen die Vertheidiger der chemischen Theorie zu machen, die nämlich, dass sie ausschliesslich ihre Beweise von dem Verhalten der Erscheinung herholen, nachdem der elektrische Strom seine Wirksamkeit begonnen hat. Aber kein elektrischer Strom kann ohne vorhergehende Spannung gedacht werden. Diese muss als erstes Stadium der Erscheinung betrachtet werden, der eigentliche Strom als ein späteres. Alle Untersuchungen in Betreff des Ursprungs der Erscheinung, die ausschliesslich auf die zweite Abtheilung derselben gerichtet sind, müssen unbedingt zu einem Zirkelgang führen, aus welchem man nicht eher herauskommen kann, als bis man sich nach einer andern Richtung wendet. Fechner's *experimentum crucis* hat gerade den grossen Vortheil, dass es aus der Frage den Leitungswiderstand gänzlich ausschliesst nicht nur desswegen, dass es für die beiden Fälle die verglichenen werden, ganz dasselbe sein sollte, sondern auch darum hauptsächlich weil kein Leitungswiderstand in Betracht kommen kann, wo statisches Gleichgewicht stattfindet.

Bis dahin ist in Fechner's *experimentum crucis* nur die Flüssigkeit in den beiden mit einander verbundenen Säulen ungleich gewesen; aber Poggendorff*) hat nun in mehrerer anderer Hinsicht dasselbe geändert, und ist dennoch zu demselben Resultate gekommen. Er wendete z. B. zwei Trogapparate an, jeder von zwei Zink-Kupferpaaren. Die Zinkscheiben in beiden waren quadratisch

*) Poggendorff's Annal. XLV. pag. 405.

aber die eine hatte einen Zoll Seite und die andere $3\frac{1}{2}$, so dass die Flächen der beiden Zinkscheiben sich untereinander verhielten wie 1 : 12; ausserdem standen die grösseren Zinkscheiben zwischen zwei Kupferscheiben. Beide Apparate wurden nun in entgegengesetzter Richtung geschlossen, und ein Multiplicator in die Kette eingebracht; der kleinere Apparat wurde mit Brunnenwasser gefüllt, der grössere mit verdünnter Schwefelsäure. Ungeachtet der bedeutenden Ungleichheit in der Grösse der Metall-Flächen und in den chemischen Wirkungen, gab doch der Multiplicator zu erkennen, dass die beiden einander entgegenwirkenden Kräfte sich im Gleichgewicht erhielten, dass sie folglich gleich gross waren. Dieser Versuch zeigt überdies, dass die Wirksamkeit der Säule durch das Verdoppeln der Kupferflächen nur durch eine Verminderung des Leitungswiderstandes verändert wird.

Wenn diese beiden Säulen, jede für sich, mit dem magnetoelektrischen Apparate von Saxton verbunden wurden, in welchem vermittelst einer passenden Vorrichtung, der Strom eine konstante Richtung gab, entgegengesetzt der der Säule, so wurde immer dieselbe Umdrehungs-Schnelligkeit des Ankers erfordert, um die Nadel eines in die Kette eingesetzten Multiplicators bei 0 Punkt beizubehalten. Folglich wurden gleich starke magnetoelektrische Ströme erfordert, um den elektromotorischen Kräften in den beiden unter so sehr ungleichen Umständen wirkenden Säulen das Gleichgewicht zu halten.

Fechner*) hat einige Versuche mitgetheilt,

*) Poggendorff's Annal. XLIII. pag. 433.

betreffend theils vereinfachte Methoden um verschiedene von ihm schon früher angegebenen Grundversuche zur Kenntniss der Theorie der Säule darzustellen, theils einige neue Beweise zur Stütze der Contacttheorie. Unter den letzteren wollen wir hier folgenden Versuch anführen, der beweist, dass eine Verstärkung im chemischen Processe der Säule, unter gewissen Umständen eine Verminderung der Wirksamkeit der Säule, anstatt eine Vermehrung derselben, zur Folge haben kann.

Ein Zink-Kupferpaar wurde vermittelst eines Multiplicators geschlossen, der aus einem feinen Kupferdraht von mehr als 16000 Fuss Länge bestand; der Leitungswiderstand dieses Multiplicators war so gross, dass der der Flüssigkeit neben demselben gar nicht in Betracht genommen zu werden brauchte. Wenn jetzt das Zink-Kupferpaar zuerst in eine sehr verdünnte und später in eine so starke Salpetersäure getaucht wurde, dass die beiden Metalle sich unter heftiger Gasentbindung auflösten, so verhielt sich der elektrische Strom im ersten Falle zu dem im zweiten Falle wie 1 : 0,72. Mit der stärkeren Säure, folglich bei dem weit stärkern chemischen Processe, war also die Kraft des Apperates um mehr als $\frac{1}{4}$ Theil schwächer als mit der schwächeren Säure. Wie diese Thatsache nach den Grundsätzen der chemischen Theorie erklärt werden könne, ist schwer einzusehen; nach der Contacttheorie ist die Erklärung folgende: indem man die Flüssigkeit verstärkt, wird allerdings ihr Leitungswiderstand vermindert, aber diese Verminderung in dem Leitungswiderstande, welche, nachdem was wir oben gesehen haben, ohne Bedeutung sein muss, im

Vergleich mit dem Leitungswiderstand des lan
Multiplicator-Drahtes, kann doch keine merkl
Verstärkung in der Wirkung der Kette nach e
ziehen; dagegen aber bringt die stärkere Sä
eine Veränderung in den elektromotorischen
genschaften der Metalle hervor, wodurch die W
kung vermindert wird. Dieser Ansicht gemäss m
natürlich die Erscheinung entgegengesetzt se
wenn man einen Multiplicator von einem ge
gen Leitungswiderstande anwendet; und die
hat auch der Versuch von Fechner bestäti
Wenn, unter übrigens gleichen Umständen,
Multiplicator gegen einen andern aus einem dicl
und wenig langen Kupferdraht verfertigten, v
tauscht wurde, so zeigte sich die Kraft mit
stärkeren Säure nahe 8 Mal so gross als mit
schwächern. Wir haben also hier das merkw
dige Resultat, dass dieselbe Verstärkung der l
tenden Flüssigkeit, die bei Anwendung ei
kurzen Multiplicators die Kraft vervielfacht, l
Anwendung eines langen dieselbe vermindert.

Vortheile eines langen Multiplicators.

Die hier oben erwähnte characteristische V
schiedenheit zwischen den langen und kurz
Multiplicatoren, hat Fechner in einer späte
Abhandlung *) noch weiter entwickelt, hauptsä
lich um die Vortheile und sogar die Unentbe
lichkeit der langen Multiplicatoren für einige Ar
von Untersuchungen zu zeigen. In welchem F
der eine oder der andere vorzugsweise angewen
werden muss, ist nach Ohm's Theorie leicht ei
zusehen, nach welcher der elektrische Strom dur
die elektromotorische Kraft ausgedrückt wird,

*) Poggendorff's Annal. XLV. pag. 234.

vidirt durch den Leitungswiderstand. Wenn wir die elektromotorische Kraft des Apparats mit A bezeichnen, mit l seinen Leitungswiderstand und mit L den des Multiplicators, so ist der Strom $= \frac{A}{L+l}$. Wenn nun L so gross ist, dass l daneben nicht in Betracht genommen zu werden braucht, so ist zu ersehen, dass das von dem Multiplicator angezeigte Resultat von allen Umständen, die zur Veränderung des Leitungswiderstandes des Apparates wirken, unabhängig sein muss, und folglich ausschliesslich der elektromotorischen Kraft zuzuschreiben ist. Zu allen Untersuchungen, welche die elektromotorische Kraft als Gegenstand haben, muss desswegen ein langer Multiplicator angewendet werden, wogegen die kurzen mit geringem Leitungswiderstand zu den Untersuchungen über alle übrige Umstände, die auf den elektrischen Strom Einfluss haben, anzuwenden sind. Ein wichtiger Vortheil der langen Multiplicatoren ist, dass bei diesen die Ursachen, welche eine Verminderung der Intensität des elektrischen Stromes hervorbringen, den grössten Theil ihres Einflusses verlieren, so dass eine mit einem solchen Multiplicator geschlossene Kette eine auffallend constante Wirkung beibehält. So zum Beispiel hatte die Kraft eines Zink-Kupferpaares, in schwefelsäurehaltiges Wasser gesenkt und vermittelst des langen Multiplicators geschlossen, sich nach 10 Minuten nicht merkbar vermindert, und nach $2\frac{1}{2}$ Stunden war sie im Verhältniss wie 1 : 0,83 gesunken. Wenn dasselbe Paar unter denselben Umständen mit einem Multiplicator mit 80 Umwindungen von dickem Kupferdraht, dessen Lei-

tungswiderstand sich zu dem des ersteren wie 1 : 1187 verhielt, geschlossen war, verminderte sich die Kraft schon nach 5 Minuten im Verhältniss wie 1 : 0,387. Diese Eigenheit der langen Multiplicatoren leitet Fechner von einem schon früher von ihm nachgewiesenen Umstande her, nämlich, dass die Verminderung der Wirkung in der Galvanischen Kette im Allgemeinen, einem grossen Theile nach durch ein beständiges Wachsen des Leitungswiderstandes entsteht, welcher wiederum, wie oben gesagt worden, bei den langen Multiplicatoren ohne merkbaren Einfluss ist. Ausserdem meint er, es sey höchst wahrscheinlich, dass der Leitungswiderstand um so rascher zunehme, je stärker der Strom ist; woraus wieder folgen muss, dass er weniger Veränderungen erleidet, wenn man einen langen Multiplicator anwendet, da der Strom dabei immer schwächer sein muss, obgleich er gleich starke und stärkere Ausschläge auf dem messenden Instrumente in Betracht der grösseren Anzahl der Umwindungen geben kann.

Ursache der Verminderung der Wirkung der Säule.

Wir haben schon oben angeführt, dass Fechner die oben genannte Vergrösserung im Leitungswiderstande nicht als einzige Ursache der Veränderlichkeit der Wirkung der galvanischen Kette ansieht. Dass unter gewissen Umständen eine bedeutende Veränderung in der elektromotorischen Kraft stattfindet, sieht er als unbestreitbar an, und für die Untersuchungen hierüber hält er die langen Multiplicatoren von grossem Leitungswiderstand für beinahe ganz unentbehrlich. Ein sehr merkwürdiger Umstand in Betreff dieser Veränderlichkeit der elektromotorischen Kraft ist durch Fechner's Versuche dargelegt worden; der näm-

lich dass dieselbe nicht, wie der Leitungswiderstand, fortwährend zunimmt, sondern dass die Kraft sich lange constant erhalten kann, bis dass sie nach einiger Zeit plötzlich eine rasche und bedeutende Veränderung erleidet, worauf sie sich wiederum eine längere Zeit constant erhalten kann, während der Leitungswiderstand beständig zunimmt. Fechner glaubt, dass diese schnellen Veränderungen, wenigstens grossen Theils, von der Veränderung herrühren, welche das Metall durch die Flüssigkeit erleidet, auch ohne allen Einfluss des elektrischen Stromes, und die oft mit den sichtbaren, eben so schnellen Veränderungen der chemischen Einwirkung der Flüssigkeit übereinstimmen.

Der in Rede stehende Umstand, dessen vollkommene Erforschung gegenwärtig von um so höherer Wichtigkeit ist, weil die meisten scheinbaren Widersprüche gegen die Contacttheorie von demselben ihre Erklärung entnehmen, ist von mehreren andern Verfassern untersucht und abgehandelt worden, die, was den Grund seiner Erklärung betrifft, von Fechner bedeutend abweichen.

Matteucci *) hat verschiedene Thatsachen angeführt, die mit diesem Gegenstande in einigem Zusammenhange stehen. Von seinen Untersuchungen sind vorläufig nur die Resultate bekannt gemacht worden; sie sind:

1. Platinscheiben, die zur Leitung eines elektrischen Stroms durch Wasser gedient, und von welchen Wasserstoff und Sauerstoff sich entwickelt haben, behalten eine gewisse Zeitlang eine Schicht von diesen Gasen zurück.

---

*) L'institut. № 252.

2. Ein Platinstreifen, der einem Gemenge v
Wasserstoff und Sauerstoff ausgesetzt ist, üb
zieht sich mit einer Schicht von diesen Gasen u
behält dieselbe eine Zeitlang.

3. Wenn diese Scheiben, von welchen die ei
mit Wasserstoff die andere mit Sauerstoff bede
sind, zusammen in destillirtes Wasser oder a
in eine andere Flüssigkeit getaucht werden, e
steht ein elektrischer Strom, in welchem die p
sitive Elektricität durch die Flüssigkeit von d
Wasserstoff zu dem Sauerstoffe geht.

4. Wenn eine einzige Scheibe, in einem o
dem andern dieser beiden Gase vorbereitet, neb
einer andern im gewöhnlichen Zustande in ei
Flüssigkeit getaucht wird, so entsteht ein Strom, w
die positive Elektricität von dem Wasserstoff a
oder zu dem Sauerstoff geht.

Schönbein*) hat die Resultate von Versuchen mitgetheilt, die als Fortsetzung der vorhergehenden angesehen werden können; die hauptsächlichsten sind folgende:

1. Ein positiv polarisirter Platindraht (hiermit versteht Schönbein einen solchen der als positiver Poldraht einer Säule in verdünnter Schwefelsäure gedient hat) verliert seine Polarität nach einigen Augenblicken, wenn er einer Atmosphäre von Chlor oder Sauerstoff ausgesetzt wird; und ein negativ polarisirter Draht verliert sehr bald diese Eigenschaft in einer Atmosphäre von Wasserstoff. Kohlensäuregas übt in dieser Hinsicht keinen Einfluss aus.

2. Ein Platindraht verliert in einer Atmosphäre von Wasserstoff in einigen Augenblicken alle Ei-

*) L'institut. № 260.

genschaften eines positiv polarisirten Drahtes; Wasserstoff ist dagegen ohne Wirkung auf Gold- und Silberdrähte.

3. In Chlor bleiben Platin-, Gold- und Silberdrähte negativ polarisirt, aber nicht in Sauerstoff. Diese letzte Angabe weicht, was das Platin in Sauerstoff anbelangt, von den vorher angeführten Angaben von Matteucci ab.

4. Eine sehr verdünnte Schwefelsäure, die man Wasserstoff hat absorbiren lassen, verhält sich *positiv* gegen dieselbe Flüssigkeit, die keinen Wasserstoff aufgelöst enthält, in so fern beide Flüssigkeiten durch eine Haut getrennt und vermittelst Platindrähten mit einem Galvanometer verbunden sind; wenn man aber zu diesem letzteren Zweck Drähte von Gold oder Silber anwendet, so ist keine Spur eines elektrischen Stromes sichtbar.

Diese letztere Thatsache betrachtet Schönbein als einen der entscheidendsten Beweise, die als Stütze für die Ansichten der chemischen Theorie angeführt werden können; aber so lange der specifische Einfluss von Flüssigkeiten auf die elektromotorischen Eigenschaften der Metalle, mit welchen sie in Berührung kommen, nicht vollständig erforscht ist, dürfte dieser Schluss wohl zu voreilig sein, so wie alle übrigen theoretischen Schlüsse, die Schönbein aus den oben erwähnten Thatsachen, die gewiss eine besondere Aufmerksamkeit verdienen, gezogen hat.

Munck af Rosenskköld*) rechnet die Verminderung in der Wirkung einer Säule zu der allgemeinen Klasse der Ladungserscheinungen,

*) Poggendorff's. Annal. XLIII. pag. 440.

die durch elektrische Ströme sowohl in Säulen als in elektrischen Leitern im Allgemeinen hervorgebracht werden. Er hat hierüber eine Reihe von Untersuchungen angestellt. Wenn der eine Pol einer nicht isolirten Säule vermittelst eines unvollkommenen Leiter mit der Erde in Verbindung gesetzt wird, so sinkt zwar im Allgemeinen die Spannung der Säule, sie geht aber nicht bis zu Null herunter; wenn man mit dem Elektrometer verschiedene Punkte des unvollkommenen Leiters untersucht, so findet man, dass er eine Ladung hat, die der der Säule entgegengesetzt ist, so dass die Punkte der Säule und des Leiters, die einander berühren, dieselbe elektrische Spannung besitzen, und dass das andere Ende des Leiters sowohl als das der Säule eine Spannung hat, die gleich Null ist. Munck af Rosenschöld giebt folgendes Gesetz für diese Ladung an: der Unterschied zwischen den Spannungen zweier Punkte des Leiters ist den Entfernungen dieser Punkte proportional, d. h. dass gleiche Längen des Leiters, auf irgend einem Punkte des Leiters genommen, immer gleiche Spannungs-Unterschiede an ihren Endpunkten haben. Wenn der Leiter von der Säule getrennt wird, so verschwindet dieser Ladungszustand anfangs nach und nach, und um so langsamer, je geringer das Vermögen der Materie des Leiters, die Elektricität zu leiten, ist. Die Veränderlichkeit in der Wirkung einer Säule, beruht nach Munck af Rosenschöld auf einer ähnlichen Ladung in entgegengesetzter Richtung, wie in der Säule selbst durch den durchziehenden Strom entsteht. Indem er direct durch Messung die relativen Spannungen zwischen der Flüssigkeit und

den Metallscheiben einer Säule, die den grössten Theil ihrer Wirkung verloren hat, bestimmte, zeigte er, dass eine solche Ladung wirklich stattfindet, und dass diese für gewisse Flüssigkeiten sich hauptsächlich zwischen dem Kupfer und der Flüssigkeit zeigt, für andere dagegen zwischen dem Zink und der Flüssigkeit.

Als Anhänger der chemischen Theorie hat Schönbein *) von dieser Art von Erscheinungen, insofern sie zerlegbare Flüssigkeiten betreffen, eine ganz andere Erklärung gegeben. Er meint nämlich, dass wenn auch ein Strom, der durch eine zerlegbare Flüssigkeit geht, zu schwach ist, um die Bestandtheile von einander zu trennen, er doch wenigstens deren Verwandtschaft zu einander vermindern müsse. "Wenn wir nun annehmen," sagt er, "dass durch den Strom, der „z. B. durch Chlorwasserstoffsäure geht, alle „Moleculen derselben eine solche Veränderung „erleiden, dass die Chlor- und Wasserstoff-„Atome von einander entfernt werden, oder „dass ihre gegenseitige Verwandtschaft vermindert wird; wenn wir ferner annehmen, dass „diese Wirkung des Stromes nicht unmittelbar „mit demselben aufhört, und wir uns vorstellen, „dass der Strom allen Moleculen eine solche Richtung gegeben hat, dass die Wasserstoff-Atome „gegen den negativen, und die Chlor-Atome gegen „den positiven Pol gekehrt sind, so ist es leicht „einzusehen, auf welche Weise der in Rede „stehende secundäre Strom entsteht. Sobald der „elektrische Strom aufgehört hat, durch die Flüs-

*) L'instit. № 252.

„sigkeit zu gehen, so fangen die Elemente derselben
„wieder an auf einander zu wirken, d. h. wieder
„in ihren frühern Verbindungs-Zustand zurück
„zukehren; der Wasserstoff verbindet sich mit
„dem Chlor, und es findet ein chemischer Process
„statt, ganz ähnlich dem, der stattfindet, wenn
„diese Elemente (oder Zink und Sauerstoff) sich
„mit einander verbinden. Nach den elektroche-
„mischen Gesetzen soll folglich unter diesen Um-
„ständen ein elektrischer Strom entstehen, der
„in jedem Molekul von seiner Wasserstoff- zu seiner
„Chlor-Seite geht, was in der That stattfindet."

Pelletier*) hat derselben Erscheinung noch eine andere Erklärung gegeben, die von den beiden angeführten ganz verschieden ist. Er ist dazu von den von Matteucci angegebenen Thatsachen in Betreff der Eigenschaft des Platins sich mit Wasserstoff- und Sauerstoffgas zu überziehen, und so veränderte elektrische Eigenschaften zu erhalten, geleitet worden. In Übereinstimmung hiermit nimmt er an, dass ausser der Gasentwickelung die an den als Pole einer Säule in Wasser getauchten Platindrähten stattfindet auch eine wirkliche Zerlegung des Wassers zwischen ihnen vor sich gehe und dass die getrennten Gase im Wasser im aufgelösten Zustande bleiben, so dass dieses sauerstoffgashaltig ist in der Umgebung des positiven Poles und wasserstoffgashaltig in der Umgebung des negativen Poles. Nachdem der ursprüngliche Strom aufgehört hat, kann das Wasser nicht mehr als eine homogene Flüssigkeit betrachtet werden, sondern als zwei verschiedene Flüssigkeiten, die ungleiche Abthei-

*) L'institut. № 253.

-gen desselben Gefässes einnehmen, und welche, -lich mit dem was z. B. mit einen Alkali und -er Säure stattfindet, einen elektrischen Strom -ben, wenn sie vermittelst desselben Metalls mit -em Multiplicator in Verbindung gesetzt werden. -s Stütze für diese Ansicht führt er folgenden -ekten Versuch an. Ein Gefäss wird durch eine -nne Haut in zwei gleiche Abtheilungen getheilt. -e eine wird mit Wasser gefüllt, das eine Zeit- -g einer Wasserstoffgas-Entwickelung ausgesetzt -r, die andere mit Wasser, das auf dieselbe Weise -t Sauerstoffgas behandelt worden ist.

Wenn nun die beiden Drähte eines Multiplica- -s in dieselbe Abtheilung des Gefässes getaucht -rden, zeigte sich kein Einfluss, wogegen ein sehr -rker Strom entstand, wenn jeder Draht in eine -sondere Abtheilung getaucht wurde.

"Nach diesen Versuchen scheint es mir -usgemacht zu sein", sagt Pelletier, "dass -ler secundäre, in entgegengesetzter Richtung ge- -hende Strom von einer durch das Aufhören des -primitiven Stromes frei gemachten chemischen -Action zwischen dem wasserstoffgashaltigen und -lem sauerstoffgashaltigen Wasser entsteht, wobei -as erstere die Rolle eines Alkalis, das zweite -lie Rolle einer Säure spielt."

Gegen diesen Schluss könnten wohl mit -echt verschiedene Bemerkungen gemacht werden. -r das erste scheint es einleuchtend, dass, wie -elletier selbst bemerkt, auch wenn wirk- -h eine Zerlegung des Wassers stattfindet, und -s Wasser auf der einen Seite wasserstoffgas- -ltig, auf der andern Seite sauerstoffgashaltig ist, -r Gehalt an aufgelöstem Gase sich beständig

mit der Zunahme der Entfernung von den Poldrä[illegible]ten vermindern muss. Hieraus folgt, dass, obgle[illegible] man nun allerdings zwei Flüssigkeiten hat, we[illegible] man zwei Punkte in Betracht nimmt, die einige[illegible] massen bedeutend von einander entfernt sind, [illegible] kann man dagegen nicht zwei flüssige Schichten [illegible] so nahe an einander liegen, dass zwischen bei[illegible] eine chemische Wirkung stattfinden könne, and[illegible] als homogene betrachten. Dieser Umstand m[illegible] in einem um so höheren Grade eintreffen, je grö[illegible]ser der Abstand zwischen den beiden Polen i[illegible] Pelletier hat aber selbst gesagt, dass der s[illegible]cundäre Strom stärker sei, wenn dieser Absta[illegible] grösser ist. Für das zweite kann man sich kei[illegible] andere Art von chemischer Wirkung zwisch[illegible] wasserstoff- und sauerstoffgashaltigem Wasser de[illegible]ken, als dass die beiden Gasarten sich wieder mi[illegible] einander verbinden. Dass eine solche Vereinigu[illegible] zwischen Wasserstoff und Sauerstoff eher vor sich ge[illegible]hen sollte, wenn diese Körper aufgelöst in Wasse[illegible] statt in Gasform sich befinden, ist ein ganz unbekan[illegible]ter und wenig wahrscheinlicher Umstand. Weit en[illegible]fernt, als Beweis für die chemische Theorie zu die[illegible]nen, scheint diese Thatsache, wenn man sie mit Pel[illegible]letier als einzige oder wenigstens hauptsächlich[illegible] Veranlassung des secundären Stromes annimmt[illegible] für die von Fechner bei mehreren Gelegenhei[illegible]ten geäusserte Ansicht über die Erregung de[illegible] elektrischen Stromes durch ein Metall und zwe[illegible] Flüssigkeiten zu sprechen, dass er nämlich von de[illegible] durch die Flüssigkeiten entstandenen Veränderun[illegible]gen in den elektromotorischen Eigenschaften de[illegible] Metalle herrühre.

Ferner sagt Pelletier dass, "wenn man e[illegible]

„nen schwachen Strom anwendet, so bleiben „die Gasarten in der Flüssigkeit gelöst; da kein „Gas in diesem Fall entwickelt wird, so hat man „angenommen, dass keine Gasentwickelung statt„findet. Durch die secundären Ströme kann man „sich überzeugen, dass die leitende Flüssigkeit „immer zerlegt wird, und dass ein Strom *unter* „*keiner andern Bedingung als unter dieser sich* „*fortpflanzen kann.*"

Dieser letzte Schluss dürfte jedoch noch nicht bewiesen anzunehmen sein.

Die beschriebenen Versuche beantworten nach ellletier's Meinung eine oft bestrittene Frage; mlich in welchem Zustand die Wasserstoff- und uerstoff-Atome in einer leitenden Flüssigkeit h befinden. Er hält es für unzweifelhaft, dass se beiden Körper sich in der Form von aufösten Gasen befinden, jeder auf seiner Seite ht in einem polarischen Zustande, ohne den ständigen Austausch von Elementar-Atomen.

Erregung elektrischer Ströme durch chemische Tendenz.

Schönbein*) hat einige Versuche beschrie-, die, nach dem was er selbst äussert, gegen chemische Theorie zu sprechen scheinen, wetens gegen die, wie sie von De la Rive gestellt worden ist.

Nach dieser Theorie kann kein elektrischer entstehen, wo kein chemischer Process ttfindet. Silbersuperoxyd, Bleisuperoxyd, Platin passives Eisen, erleiden wie bekannt ist keine mische Veränderung durch Salpetersäure; und glich dürften diese, voltaisch mit einander binirt, in der genannten Säure keinen Strom

*) Poggendorff's Annal. XLIII. pag. 89 u. 229.

erzeugen. Nichtsdestoweniger hat Schönbein gezeigt, dass in diesem Falle stets ein, wenn auch schwacher, doch mit einem empfindlichen Galvanometer sehr bemerkbarer Strom entsteht, und dass jeder dieser vier genannten Körper in Beziehung auf den darauf folgenden immer negativ ist, so dass Silbersuperoxyd negativ, und passives Eisen im Vergleich zu allen übrigen positiv ist. Wie sprechend auch dieser Versuch für die Contacttheorie zu sein scheint, so steht er nach Schönbein's Ansicht doch keineswegs mit der chemischen Theorie im Widerspruch, wiewohl diese etwas anders dargestellt werden muss, um damit in Übereinstimmung zu kommen. Um diese Behauptung zu rechtfertigen, fängt Schönbein damit an, das was man unter *chemischer Wirksamkeit* versteht, näher zu bestimmen. Gewöhnlich sagt man, dass zwei Körper, die in wirkliche gegenseitige Berührung gesetzt werden, nicht chemisch auf einander wirken, wenn sie nicht irgend eine Veränderung erleiden, sei es nun eine Verbindung oder eine Zerlegung. Man sagt z. B. dass Bleisuperoxyd und Salpetersäure nicht chemisch auf einander wirken, weil diese bei inniger Berührung keinen neuen Körper erzeugen. Dies hält indess Schönbein für ganz unrichtig, da unbestreitbar eine chemische Wirkung sowohl hier, wie zwischen allen in gegenseitige Berührung kommenden Körpern stattfinden muss, obgleich derselbe nicht immer hinreichend ist, um die ihm entgegenwirkenden Kräfte zu überwältigen. In diesem letzteren Falle kann er sich nur als eine *Tendenz* zur Hervorbringung einer chemischen Veränderung zu erkennen geben. Schönbein meint, diese chemische Tendenz

sei hinreichend, um einen elektrischen Strom zu erzeugen, und bringt auf diese Weise seine oben angeführten Versuche in Übereinstimmung mit den Ansichten der chemischen Theorie, von welchen sie abzuweichen schienen. Da man sich nicht wohl einen elektrischen Strom vorstellen kann, der nicht als unmittelbare Ursache eine vorangehende elektrische Tendenz hat, so folgt aus Schönbein's eben geäusserter Ansicht, dass die Erscheinung in folgender Ordnung vor sich gehen müsse. Durch die gegenseitige Berührung der beiden ungleichartigen Körper, wird zwischen beiden eine chemische Tendenz erregt, oder um Schönbein's eigene Worte anzuführen, kommen mehr oder weniger intensive *chemische Ziehungskräfte* in Wirksamkeit. Diese chemische Tendenz erregt dann eine elektrische, d. h. setzt mehr oder weniger intensive *elektrische Ziehungskräfte* in Wirksamkeit, die wieder ihrerseits den elektrischen Strom bedingen. Der Unterschied zwischen dieser letzteren Ansicht Schönbein's und der Contacttheorie, ist also kein anderer, als dass, während die letztgenannte bei der Berührung zweier ungleichartiger Körper die Erregung einer *elektrochemischen* Tendenz annimmt, welche die ursprüngliche Ursache sowohl der chemischen als der elektrischen Erscheinungen ist, die folglich den nämlichen Ursprung haben, Schönbein sich dagegen vorstellt, dass die unmittelbare Folge des Contact's allein in einer chemischen Tendenz, die unmittelbar eine elektrische erregt, bestehe. Dieser Unterschied besteht folglich kaum in etwas Anderem, als in einer verschiedenen Benennung für dieselbe Sache. Die Hauptfrage zwischen

beiden Theorien, die nämlich, ob man eine wirkliche chemische Wirkung mit darauf folgender wirklicher Veränderung der materiellen Substanz als Bedingung für die Entstehung eines elektrischen Stromes voraussetzen soll, hat Schönbein zu Gunsten der Contacttheorie beantwortet.

Fechner's Theorie des Galvanismus.

Fechner*) hat einen Versuch zu einer allgemeinen theoretischen Erklärung der galvanischen Erscheinungen mitgetheilt, der sich durch die Klarheit und Consequenz auszeichnet, die man in den Arbeiten dieses Gelehrten zu finden gewohnt ist. Diese Erklärung ist zwar jetzt nicht mehr neu, denn sie findet sich schon in Fechner's 1829 herausgegebenen *Lehrbuch des Galvanismus* **). Aber der innige Zusammenhang, in welchem sie mit der jetzt so vielseitig behandelten Theorie der Säule steht, begründet vollkommen ihre erneuerte Publication. Sie ist in Kurzem folgende:

Wenn eine Zinkscheibe und eine Kupferscheibe in einer solchen Entfernung von einander zu stehen kommen, dass sie sich für unsere Sinne zu berühren scheinen, so vereinigt sich durch den Zwischenraum zwischen beiden ein Theil der negativen Elektricität des Zinks mit einem entsprechenden Theil der positiven des Kupfers, wodurch das Zink positiv und das Kupfer negativ geladen wird. Der Contact bedingt also einen solchen constanten Tensions-Unterschied zwischen den beiden einander berührenden Körpern, wie er nach Volta's Theorie vorausgesetzt wird, obgleich nach dieser seine Entstehungsart anders gedacht wird. Um sich von dem Einflusse des chemi-

*) Poggendorff's Annal. XLIV. pag. 37.

**) Biot's Lehrbuch der Experimental-Physik. Bd. III. pag. 321. 372.

schen Processes auf die galvanischen Erscheinungen Rechenschaft zu geben, nimmt Fechner an, dass zwischen den Atomen zweier Körper, die mit einander eine chemische Verbindung eingehen, ein ganz ähnlicher Process stattfinde, wie der oben genannte zwischen Kupfer und Zink. Wenn zum Beispiel ein Sauerstoff- und ein Wasserstoff-Atom in eine gewisse Entfernung von einander kommen, so vereinigt sich ein Theil der positiven Elektricität des erstern mit einem entsprechenden Theil negativer Elektricität des zweiten; in dem kleinen Zwischenraum zwischen beiden geht dies vor sich; durch diese Vereinigung entsteht die Feuererscheinung. Hierdurch werden die beiden Atome mit entgegengesetzten Elektricitäten geladen, deren Anziehungen sie aneinander halten, was nun die chemische Verwandtschaft ausmacht. Diese Ansicht unterscheidet sich darin von der früher angenommenen, dass sie nicht wie diese eine primitive Ladung bei den Atomen voraussetzt, die bei der Vereinigung neutralisirt wird, sondern im Gegentheil, dass sie die Vereinigung selbst als den Ursprung einer elektrischen Vertheilung betrachtet, die fortdauert, und die sich als chemische Verwandtschaft zu erkennen giebt. Eigentliche Beweise für diese Ansicht kann man wohl noch nicht aufstellen, obgleich Fechner glaubt, dass man verschiedene Umstände zu ihren Gunsten anführen kann; z. B. die erhöhte Verwandtschaft, welche Körper zeigen, wenn sie aus chemischen Verbindungen frei werden, welche nach Fechner auf der freien Elektricität beruht, die in ihnen während der Verbindung erregt war, und die sie im natürlichen Zustande nicht haben; ferner kann Pouillet's Angabe

angeführt werden (in so fern sie sich bestätigt), dass Wasserdämpfe, die durch Wärme aus einer wasserhaltigen Säure ausgetrieben werden, mit freier positiver Elektricität, aus einer alkalischen Lösung dagegen mit negativer Elektricität weggehen. Vor allem aber ist die Leichtigkeit, mit welcher alle chemischen Zerlegungs-Erscheinungen sich durch die elektrische Säule erklären lassen, unter Voraussetzung der Richtigkeit der oben genannten Ansicht, anzuführen.

Wenn sich zum Beispiel Wasser zwischen den Polen einer Säule befindet, so wird es zersetzt, sobald die Anziehungen zwischen ihnen und den ungleichnamig elektrisirten Elementar-Atomen, verbunden mit der Repulsion der ungleichnamigen, die Anziehungskraft zwischen der freien Elektricität der Wasserstoff- und Sauerstoff-Atome überwiegen. Die aus der Verbindung freigewordenen Bestandtheile führen dann die freie Elektricität, die durch ihre Verbindung erzeugt worden war, in entgegengesetzter Richtung mit sich, und tragen auf diese Weise zur Bildung des elektrischen Stromes bei.

Dieser Ansicht zu Folge wird also die Fortpflanzung des elektrischen Stromes hauptsächlich durch die chemische Zersetzung bedingt; diese rührt aber ursprünglich vom Contact her.

Funken der hydroelektrischen Ketten.

Der Funken der entsteht, wenn eine einfache hydroelektrische Kette geschlossen wird, oder wenn die Metallscheiben eines einfachen Paares vereinigt werden, ist von Faraday und mehreren andern nach ihm als das kräftigste Argument gegen die Contacttheorie angeführt worden. Dem Aussehen nach gleicht er dem gewöhnlichen elektrischen

Funken der statischen Elektricität; es war also ganz natürlich, ihn auch für damit identisch zu halten, dass heisst, entstanden durch die Neutralisation von schon vorher vorhandenen elektrischen Spannungen in einer gewissen Entfernung; nämlich in der Schlagweite dieser Spannungen. Nach dieser Ansicht müsste man also annehmen, dass die Tension vor dem metallischen Contacte existirt habe, dass man also ihren Ursprung nicht von demselben ableiten könne. Faraday hat jedoch später selbst gezeigt (9te Serie № 1074) *), dass der hydroelektrische Funke, wenigstens der von einem einfachen Paare, anders zu betrachten sei; er sagt nämlich, dass dieser Funken nicht eher entsteht, als bis wirkliche Berührung stattfindet. "Dieses ist leicht „zu sehen," sagt er, "wenn eine von den beiden „oder auch beide Metallflächen, die in Berührung „gebracht werden sollen, zugespitzt sind. In dem „Augenblick, wo sie zusammen kommen, geht „der Strom über, er erwärmt und glüht mehr „oder weniger, verbrennt die Berührungspunkte, „und die Erscheinung bietet sich so dar, wie „wenn beim Schliessen der Kette ein wirklicher „Funke überspringen würde, wogegen er in der „That nur in einem Glühen besteht, entstand er „durch den nach dem Schliessen erfolgten Strom, „ganz analog mit dem Glühen eines feinen Platindrahtes, durch welchen die Enden einer Voltaischen Batterie vereinigt sind."

Dessenungeachtet findet man oft noch, dass dieser Funken, der beim Schliessen entsteht, als ein

---

*) Poggendorff's Annal. XXXV. pag. 442.

wirklicher Funken angesehen wird, und eine Untersuchung, welche diesen Gegenstand vollkommen aufzuklären verspricht, muss deswegen von Interesse sein. Jacobi *) hat eine solche in der That vorgenommen. Die beiden Drähte einer Zink-Platinkette von 12 Paaren, jedes von 24 □ Zoll Oberfläche, die man zu einem einzigen Paare von 2 □ Fuss Oberfläche vereinigen konnte, wurden genau zugespitzt und auf einem Micrometer-Stangenzirkel angebracht, so dass man sie nach und nach und regelmässig vermittelst der Micrometerschraube aneinander nähern konnte. Ihre Entfernung und die sonstigen Erscheinungen wurden durch ein Microskop, das mit einer Micrometer-Einrichtung versehen war, gemessen und beobachtet. Bei dieser Vorrichtung konnte man die Spitzen bis zu $\frac{1}{20000}$ Theil eines Zolles einander nähern, ohne dass ein Funke übersprang, weder als die Kette als ein Paar, noch als sie als eine von 12 Paaren angewendet wurde. Wenn ein empfindliches Galvanometer in die Kette eingesetzt wurde, zeigte es nicht die geringste Spur von Elektricität an. Wenn jetzt die Spitzen unter dem Microskop bis zur Berührung gebracht wurden, so gab es sich deutlich zu erkennen, dass das, was vorging und für einen elektrischen Funken angesehen wird, nichts anderes ist, als eine Verbrennungs-Erscheinung. Bei einer gewissen Intensität des Stromes bemerkte man, dass nach der Feuer-Erscheinung die Spitzen bedeutend abgerundet waren, und dass die Drähte auf diese Weise von einander entfernt worden waren. Bei

---

*) Poggendorff's Annalen XLIV. pag. 633.

einer noch grösseren Intensität geschah es bisweilen, dass die beiden sich berührenden Flächen auf eine solche Weise zusammengesintert waren, dass es eine nicht unbedeutende Umdrehung der Micrometerschraube erforderte, den Contact aufzuheben, da kleine losgerissene metallische Theile der Drähte gleichsam drahtförmig aus einander gezogen sind.

Nach diesen Versuchen dürfte man wohl berechtigt sein zu schliessen, dass die von Faraday zuletzt und hier oben angeführte Erklärung des Schliessungsfunkens die einzige richtige sei, und dass alle Argumente, die man davon gegen die Contacttheorie herleitet, ganz und gar unhaltbar sind.

Dynamische und statische Menge von Elektricität von einem Milligramm Zink.

Peltier *) hat eine Abhandlung mitgetheilt über die dynamische und statische Wirkung, die durch die Oxydation eines Milligramms Zinks erzeugt wird, und über das Verhältniss, das zwischen diesen beiden Abtheilungen der elektrischen Erscheinungen stattfindet. Er fängt damit an, die Aufmerksamkeit auf die Nothwendigkeit zu richten, dass man genau zwischen den beiden vollkommen ungleichen Klassen von Erscheinungen unterscheide, die welche von der statischen und die welche von der dynamischen Elektricität herrühren. Um so deutlich als möglich die vollkommene Ungleichheit dieser beiden Arten von elektrischen Erscheinungen an den Tag zu legen, stellt er in Form einer Tabelle eine Vergleichung zwischen beiden auf, und geht in den Schlüssen weiter, als alle seine Vorgänger; er sagt nämlich, dass solche wesentliche Unterschiede, wie er sie nun dargestellt habe, unmöglich von derselben Ursache

*) Annales de Chimie. LXVIII. pag. 442.

hergeleitet werden könnten, und dass es blos vo einem Sprachmissbrauch herrühre, dass so gan ungleiche Erscheinungen denselben Namen erhal ten haben. Nach einer solchen Einleitung sollt man vielleicht nicht erwarten, dass Peltie die *numerischen* Verhältnisse wischen den wil kührlich angenommenen Einheiten der statische und dynamischen Elektricität auszumitteln suche würde. Nichtsdestoweniger macht diese Be stimmung den Hauptgegenstand seiner Untersu chung aus.

Nachdem Peltier als Einheit für die stati sche Elektricität diejenige annimmt, die auf einem von ihm angegebenen Elektrometer 1° Deviation hervorbringt, und für die dynamische Elektricitä die, welche eine gleich grosse Anzeige mit einem Multiplicator von 3000 Umwindungen eines 0mm,15 dicken Kupferdrahtes, mit einer beinahe astati schen Nadel giebt, sucht er auf folgende Weise das numerische Verhältniss zwischen diesen bei den Einheiten zu bestimmen. Eine Glasscheibe wurde auf beiden Seiten mit einem Zinnblatte überzogen, die eine Fläche von 2866,5 □ Centi meter ausmachte. Die eine Belegung wurde in Berührung mit dem einen Pole einer aus 200 Paaren bestehenden Säule gebracht, während der andere Pol vermittelst des Multiplicators mit dem Elektrometer, das in leitender Verbindung mit der andern Belegung der Glasscheibe stand, vereinigt wurde. Das Elektrometer zeigte eine Abweichung von 15°,5, entsprechend einer Kraft von 25°,5, und der Multiplicator gab die Gegenwart eines elektrischen Stromes, durch eine Deviation von 3°,1 zu erkennen. Um zu bestimmen, wie

gross die Menge statischer Elektricität sein müsste, die man der Belegung der Glasscheibe zu geben hätte, damit ihre Spannung dem Elektrometer eine Deviation von 15°,5 ertheile, wurde dieser Belegung eine Reihe kleiner bekannter elektrischer Ladungen mitgetheilt; und durch eine Berechnung, die wir des Raumes wegen nicht anführen, wird Peltier zu dem Schlusse geleitet, dass jede dynamische Einheit über 7000 statischen Einheiten entspricht.

Unter den characteristischen Verschiedenheiten zwischen den statischen und dynamischen Erscheinungen, giebt Peltier selbst an, dass diese beiden Erscheinungen niemals zu gleicher Zeit von derselben Menge von Elektricität entstehen können; und dass, wenn sie sich zusammen zeigen, so wie zum Beispiel bei einer Säule, deren Pole mit einem unvollkommenen Leiter vereinigt sind, dies den ungleichen Theilen der erzeugten Elektricität zugeschrieben werden muss. Nichtsdestoweniger betrachtet Peltier die statischen und dynamischen Erscheinungen seiner Versuche als von derselben Menge von Elektricität entstanden, und dies ganze berechnete Resultat stützt sich auf eine solche Voraussetzung. Wenn man die beschriebene Versuchsvorrichtung betrachtet, möchte man nicht bezweifeln können, dass die Wirkung auf den Multiplicator von einer wirklichen, obschon schwachen, Fortpflanzung der Elektricität zwischen den beiden Belegungen der Glasscheibe entstanden ist, und dass dagegen die statische Wirkung von der Elektricität, welche die Glasscheibe zu isoliren vermochte, herrührt. Peltier scheint den Ohm'schen Satz, dass die

dynamische Wirkung eines Stromes durch seine elektromotorische Kraft, dividirt durch den Leitungswiderstand, ausgedrückt wird, durchaus nicht berücksichtigt zu haben; er würde sonst daraus ohne Zweifel gefunden haben, dass seine ganze Untersuchung darauf ausgieng, das numerische Verhältniss zwischen Mengen zu bestimmen, die mit einander nicht vergleichbar sind, und dass es eben so unmöglich sei, anzugeben, wie viel statische Einheiten es erfordert, um eine dynamische hervorzubringen, als zu sagen, wie gross im Allgemeinen die Masse sein müsse, um eine gewisse dynamische Wirkung hervorzubringen. Nachdem das Verhältniss zwischen den statischen und dynamischen Einheiten bestimmt worden war, gieng Peltier über zur Untersuchung der Menge von Zink, die man auflösen muss, um die eine oder die andere dieser Einheiten hervorzubringen, d. h. zur Bestimmung des Verhältnisses zwischen diesen beiden nicht vergleichbaren Grössen, und einer dritten die damit noch weniger vergleichbar ist. Der Raum erlaubt nicht, die Art wie er dabei zu Wege gieng, mitzutheilen, und noch weniger die mannigfaltigen Fehler, die in dieser Untersuchung begangen worden sind, anzuführen. Als Beleg möge nur der folgende angeführt werden. Bei dieser Untersuchung diente ihm ein Multiplicator von blos 108 Umwindungen, und in der Berechnung nimmt er ein constantes Verhältniss zwischen der Empfindlichkeit dieses und des früher beschriebenen an. Er schien also nicht zu wissen, dass ein solches constantes Verhältniss zwischen der Empfindlichkeit der ungleichen Multiplicatoren nicht stattfindet, und dass

derselbe Multiplicator, der unter gewissen Umständen bei weitem empfindlicher ist als ein anderer, in andern Umständen dagegen viel weniger empfindlich sein kann als letzterer. Die numerischen Resultate seiner Versuche sind, dass $0^{grm},000000151$ Zink erforderlich sind, um in einer Secunde einen Strom zu erzeugen, der auf seinem Multiplicator 1° anzeigt, oder um eine dynamische Einheit hervorzubringen, und dass folglich, da schon vorher gezeigt worden ist, dass eine dynamische Einheit über 7000 statischen Einheiten entspricht, ungefähr zwei Billiontheile eines Milligramms Zink hinreichend sind, um durch ihre Oxydation eine statische Einheit oder eine Deviation von 1° auf dem Elektrometer hervorzubringen. Hieraus scheint also folgen zu müssen, dass die Oxydation von 4 Billiontheilen eines Milligramms Zink 2° Deviation hervorbringen würde, 6 Billiontheile 3° u. s. w.; was doch schwerlich zugegeben werden kann.

Oxydirbarkeit des Platins.

Die gegen die chemische Theorie gerichteten experimentiellen Beweise, entnommen von Versuchen, die zeigen, dass das Platin in Verbindung mit Gold sowohl eine statische als eine dynamische Wirkung geben könne, hat De la Rive *) durch eine Reihe von Versuchen zu beseitigen gesucht, die beweisen sollen, dass das Platin, der bisherigen Annahme gerade entgegen, ein sehr leicht oxydirbares Metall sei, obgleich es sich von denen, die man leicht oxydirbare Metalle nennt, wesentlich dadurch unterscheidet, dass es sich unter denselben Umständen, wo sich die an-

*) L'institut. № 260.

dern auflösen, nur mit einer dünnen, fast unmerklichen Oxydschicht bedeckt. De la Rive meint, dass das Platin diese Eigenschaft hauptsächlich seiner grossen Dichtigkeit zu verdanken habe.

Die angeführten factischen Beweise für die Richtigkeit dieser Ansicht sind folgende:

Zwei mit Kalilauge oder einer Säure sorgfältig gewaschene Platindrähte, bedecken sich nach wenigen Augenblicken mit einem schwarzen Pulver, wenn sie in eine Säure getaucht, als Pole von kurzen, in umwechselnder Richtung gehenden elektrischen Strömen dienen. Dieses schwarze Pulver ist metallisch reines, sehr fein zertheiltes Platin. Nach De la Rive's Erklärung entsteht dieses schwarze Pulver, indem der Platindraht, der die positive Elektricität in die Säure leitet, sich mit einer Oxydschicht überzieht, welche wieder zu Platin reducirt wird, wenn der Strom in entgegengesetzter Richtung geht.

Vermittelst zweier sehr ungleicher Platinflächen wurde eine elektrische Säule durch einen Wasserzersetzungs-Apparat so entladen, dass die entwickelten Gas-Mengen aufgefangen werden konnten. Wenn die grössere Platinfläche mit dem negativen Pole der Säule verbunden war, so fand sich das Volumen des Wasserstoffgases doppelt so gross als das des Sauerstoffgases. — Wenn dagegen die grössere Fläche mit dem positiven Pole vereinigt wurde, war das erzeugte Volumen des Sauerstoffs bedeutend geringer als die Hälfte des Wasserstoffgases, was beweist, dass das Platin mit Oxyd sich bedeckt hatte. Wenn jetzt die Richtung des Stromes umgekehrt wurde, so war die Menge des Wasserstoffs geringer als diejenige welche man nach

der Zusammensetzung des Wassers erwarten sollte, welches beweist, dass ein Theil des durch die Zersetzung des Wassers entstandenen Wasserstoffs, zur Reduction der Oxydschicht angewendet worden war. Wie man leicht einsieht, ist diese Erscheinung mit der oben erwähnten, von Matteucci beobachteten, ganz analog, obgleich er ihr eine andere Erklärung giebt.

Unter andern Schlüssen, die De la Rive aus seinen Versuchen gezogen hat, findet sich auch der, dass der von Döbereiner entdeckte Einfluss des Platins auf das Knallglas, von einer abwechselnden Oxydation und Reduction herrühre. Als Beweis führt er an, dass eine Platinspirale, die einige Zeit glühend über dem Docht einer ausgeblasenen Spirituslampe gehalten wird, sich mit einem grauen Pulver überziehe, das schwarz wird, wenn man ihm Zeit lässt eine grössere Schicht zu bilden. Dieses Pulver sei analog dem, das sich auf Platindrähten bildet, die man als Entlader eines durch eine Säure in beständig abwechselnder Richtung gehenden Stromes anwendet. "Wenn man Döbereiner's Versuche" sagt De la Rive, "als eine Folge von abwech-„selnden Oxydationen und Reductionen ansieht, „so braucht man nicht seine Zuflucht zu einer „geheimnissvollen Kraft zu nehmen, wie sie Berze-„lius unter dem Namen katalytischer Kraft ange-„nommen hat." Er zieht aber dabei nicht in Betracht, dass dieser Versuch nur *eine einzige* von der grossen Menge von Erscheinungen ist, von welchen das Dasein der katalytischen Kraft hergeleitet worden ist. Es ist schwer einzusehen, wie man in Übereinstimmung mit De la Rive's oben an-

gedeuteter Ansicht z. B. die Einwirkung der Schwefelsäure bei der Ätherbildung erklären könnte. Wir kommen hierauf wieder in dem chemischen Theil zurück.

Zum Schlusse giebt De la Rive eine Berichtigung einer Ansicht, welche die Gegner der chemischen Theorie ihm beilegen, dass nämlich alle Entwickelung von Elektricität von chemischer Wirkung herrühre.

"Dieses," sagt er, "habe ich niemals behauptet. Was ich über diesen Gegenstand vor 10 „Jahren in meinen Abhandlungen gesagt habe, „und noch, trotz aller neulich dagegen gestellten „Einwürfe sagen muss, ist: dass die Berührung „zweier ungleicher Materien an und für sich selbst „keine Quelle von Elektricität ist, obgleich diese „oft eine unvermeidliche Bedingung der Wahrnehmung von Elektricität ist, die durch andere „Ursachen erregt wurde. Was diese Ursachen „anbelangt, so habe ich stets gesagt, dass alles „was das moleculare Gleichgewicht stört, eine „Elektricitäts-Erregung zur Folge haben müsse, „und dass diese Einwirkung nicht nothwendig eine „chemische, sondern eben so gut eine physische, „wie die Wärme, oder eine mechanische, wie „Reiben oder Druck sein kann. In Kurzem „werde ich neue Untersuchungen bekannt machen, „in welchen ich durch eine weitere Prüfung der „verschiedenen Stützen, die für die Contacttheorie „gegen die chemische Theorie angegeben werden, „zu zeigen hoffe, dass diese bei weitem nicht „zu den Schlüssen führen, welche ihre Urheber „aus ihnen haben ziehen wollen."

Theorie der trocknen Säulen.

Munck af Rosenskölḍ*) hat eine Unter-
chung über den eigentlichen Verlauf bei der Elek-
itätsentwickelung in trockenen Säulen angestellt.
ch der gewöhnlichen Erklärungsweise, in Über-
stimmung mit der Voltai'schen Theorie der
droelektrischen Säule, schreibt man dem zwi-
en den verschiedenen Metallpaaren eingelegten
rper ein gewisses Leitungsvermögen, aber keine
ktromotorische Kraft zu. Diese Erklärungsweise
t vor langer Zeit schon von Jäger bestritten
rden, der wirksame Säulen verfertigte, in wel-
n dieser Körper aus einer dünnen Schicht
einem vollkommenen Nichtleiter, wie Gum-
ck, Seide, u. a. bestand, und der daraus
loss, dass die Elektricität nicht durch die Säule
itet würde, sondern nur auf die Flächen der
schen den Paaren eingelegten Nichtleiter ver-
ilt wäre. Munck af Rosenskölḍ hat in
nen Versuchen die Unrichtigkeit dieser An-
me bewiesen, indem er gezeigt hat, dass die
lechtesten aller bekannten Leiter in hinreichend
nen Schichten angewandt, ein sehr merkliches
ndes Vermögen erhalten können, und dass
dieses sehr verschieden verhalte, je nach der
peratur und andern Umständen. Ein sehr merk-
diges Resultat seiner Versuche ist, dass diese
Körper nicht nur, wie Volta sie nennt, gute
er *der zweiten Klasse* werden können, d. h.
sie die Elektricität leiten, ohne selbst Elek-
otoren zu sein, sondern dass sie auch unter
wissen Umständen Leiter *der ersten Klasse* wer-
n können, und eigne elektromotorische Kraft

*) Poggendorff's Annal. XLIII. pag. 193. 440.

erhalten. Es ist bekannt, dass wenn man zwischen zwei Metalle, z. B. Zink und Kupfer, ein drittes wie Zinn einlegt, der elektrische Spannungsunterschied zwischen dem Zink und dem Kupfer ganz derselbe wird, als wenn diese beiden Körper in unmittelbarer Berührung wären. Munck af Rosenskjöld zeigt nun, dass ganz derselbe Fall unter gewissen Umständen stattfindet, wenn man Zink und Kupfer durch eine Lage von Gummilack, Lack oder andere ähnliche Materien trennt. Der Versuch wurde folgendermassen angestellt: Die genau eben geschliffenen Flächen einer Zink- und einer Kupferscheibe wurden mit Firniss überzogen und hart gegen einander gedrückt, nachdem man zwischen beide ein kleines Stück Schreib- oder Briefpapier gelegt hatte, um in ungleichen Versuchen Lager von ungleichen Dicken zu haben. Dieses so vorgerichtete Zink-Kupferpaar wurde in die flache Hand gelegt, während die obere Fläche mit dem Condensator vereinigt wurde. In gewissen Fällen, wenn die Zinkscheibe auf der Hand ruhete, und die Kupferscheibe mit dem Condensator verbunden war, geschah es, dass diese negativ geladen wurde, und eben so stark, als wenn Zink und Kupfer in unmittelbarer Berührung wären. Drehte man ein solches Paar um, und setzte die Zinkscheibe in Berührung mit dem Condensator, so zeigte sich nicht die geringste Ladung, woraus folgt, dass der Wirkung der Berührung zwischen dem Zink und dem Condensator, durch die Wirkung des Paares das Gleichgewicht gehalten wurde. Dieses Paar verhielt sich demnach so wie wenn eine wirkliche metallische Berührung stattgefunden hätte, was aber nicht der Fall sein konnte, da beide Scheiben plan geschlif-

n waren. In andern Fällen geschah die Erscheinung
itweder in umgekehrter Ordnung, wenn das Harz-
ger der Leiter der zweiten Art war, oder es entstand
ch keine Ladung, weder wenn die Zink- noch wenn
e Kupferscheibe mit dem Condensator vereinigt
ar, welches wiederum bewies, dass die Harzschichte
n Nichtleiter war. Alle diese Erscheinungen
nnten mit demselben Paare eintreffen, wenn es
deutenden Veränderungen der Temperatur ausge-
tzt wurde; aber eine bestimmte Regel konnte
dieser Hinsicht nicht abgeleitet werden.

Die letzte Abtheilung der von Munck af Ro-
sensköld bekannt gemachten Untersuchungen
er die Elektricität, welche die sogenannten La-
ngs-Erscheinungen einer Säule zum Gegenstand
ben, ist schon im Vorhergehenden im Zusam-
enhang mit anderen Untersuchungen über den-
lben Gegenstand angeführt worden. Der Raum
stattet keine nähere Beschreibung seiner Un-
rsuchungen, weswegen wir uns damit begnügen
ssen, die Art mitzutheilen, wie Munck af
osenskö1d den characteristischen Unterschied
ischen elektrischen Strömen ungleichen Ur-
ungs betrachtet.

Wie Ohm gezeigt hat, kann ein elektri-
her Strom immer durch die Formel $\frac{A}{L}$ ausge-
ückt werden, worin A die elektromotorische
aft und L den Leitungswiderstand bezeichnet.
enn $\frac{A}{L}$ den Strom einer einfachen hydroelektrischen
ule bedeutet, deren beide Pole mit einem guten
iter verbunden sind, und $\frac{A'}{L'}$ den Strom einer

Elektrisir-Maschine, deren Kissen und Conductor in leitender Verbindung stehen, so wissen wir aus Erfahrung, dass $\frac{A}{L}$ unvergleichbar grösser ist, als $\frac{A'}{L'}$; wir wissen aber auch, dass A' sicher 100,000 Mal grösser ist, als A, folglich muss L' noch um so viel Mal grösser sein, als L, d. h. der Leitungswiderstand einer Maschine (oder das Hinderniss, welches die Elektricität bei ihrem Übergange von dem geriebenen Leiter zu dem Conductor erfährt), muss sehr viel Mal grösser sein, als in einer Säule. Wenn nun sowohl die Pole einer Säule, als der Conductor einer Maschine und die Reibkissen, vermittelst eines weniger guten Leiters in Verbindung gesetzt werden, dessen Leitungswiderstand mit λ ausgedrückt werden soll, so wird in diesem Falle der Ausdruck für beide Ströme $\frac{A}{L+\lambda}$ und $\frac{A'}{L'+\lambda}$. Erwägt man nun den ausserordentlichen Unterschied zwischen L und L', so kann λ im Vergleich mit dem ersteren bedeutend gross, im Vergleich mit dem letzteren jedoch sehr klein sein; also muss er den hydroelektrischen Strom unvergleichbar mehr vermindern als den andern, woraus als Regel hervorgeht: dass der Strom einer hydroelektrischen Säule grösser ist, als der einer Maschine, wenn beide durch gute Leiter geführt werden, dass das Verhältniss sich aber umkehrt, wenn man schlechte Leiter anwendet.

Intensität einer isolirten Säule.

In den Lehrbüchern der Physik findet man im Allgemeinen angeführt, dass in isolirten elektrischen Säulen die Intensität in beiden Polen dieselbe sei, und

dass sie von da aus von Paar zu Paar regelmässig abnehme, so dass der Indifferenz-Punkt in der Mitte der Säule einfallen muss. Fechner *) hat nun darauf aufmerksam gemacht, dass diese Regel nur unter der Bedingung geltend sei, dass alle Metallscheiben eine gleiche elektrische Capacität besitzen. Unter der elektrischen Capacität zweier Körper versteht er die relative Menge der Elektricität, die sie aufnehmen, wenn beide auf dieselbe Art mit derselben Elektricitätsquelle in Verbindung stehen. Diese Capacität hängt, wie man weiss, von der Form und Grösse ihrer Flächen, aber keineswegs von ihrer übrigen Beschaffenheit ab. Eine gleiche Capacität der beiden Polscheiben untereinander, oder der ungleichen einzelnen Paare einer Säule, kann bei Versuchen selten oder niemals vorkommen. Denn wenn man auch bei der Construction einer Säule darauf gesehen hat, eine solche Gleichheit zu erhalten, so verschwindet sie doch im Versuch selbst, wenn die Scheibe, deren Intensität man untersucht, mit einer Condensatorplatte in Verbindung gesetzt wird; denn die in Rede stehende Capacität wird in der That mit der eignen des Deckels vergrössert. Mit Rücksicht hierauf ist Fechner auf Formeln geleitet worden, welche die Vertheilung der Intensität in einer Säule ausdrücken, wobei er von folgenden Voraussetzungen ausgegangen ist:

1. Die Quantitäten von positiver und negativer Elektricität, welche auf beiden Platten eines Elektromotors sich entwickelt vorfinden, sind einander gleich.

*) Poggendorff's Annal. XLIV. pag. 44.

2. Die Summe der Intensitäten auf beiden Platten, oder wenn man die negative Elektricität mit dem negativen Zeichen bezeichnet, ihr Unterschied, ist immer eine constante Grösse, wie sich auch ihre Capacitäten zu einander verhalten mögen.

3. Die auf jeder Platte entwickelte Elektricität verbreitet sich auf der Fläche der Körper, die mit ihr in Verbindung gesetzt werden, nach den allgemeinen Regeln der Vertheilung der freien Elektricität.

Da in Bezug auf diesen letzten Satz die Frage entstehen könnte, ob nicht die Intensität mit einer vergrösserten Entfernung von den Berührungspunkten abnehme, so suchte dies Fechner durch den Versuch zu entscheiden. Ein über 16000 Fuss langer, mit Seide übersponnener Kupferdraht wurde auf eine Rolle gerollt, und das eine von Seide befreiete Ende so auf eine Zinkplatte gelegt, dass bloss ein Stückchen von einigen Linien vom Zinkstück abstehend blieb. Wenn nun dieses Ende des Drahtes, oder das andere, das mehr als 16000 Fuss von dem Berührungspunkte entfernt war, mit einem Condensator verbunden wurde, so zeigte sich in beiden Fällen derselbe Ausschlag.

Für eine regelmässig aufgestellte Säule von Zink-Kupfer und einem feuchten Leiter, in welcher die Polscheiben die Capacitäten Z und C besitzen, die ganze Säule, die Polplatten mit inbegriffen, die Capacität A, und ohne diesen letzten die Capacität S, und worin die Anzahl der Paare n ist, giebt Fechner folgenden Ausdruck für die Intensitäten der Polplatten, wenn

die Intensitäten, die in zwei einander berührenden vollkommen gleichen Zink- und Kupferscheiben entwickelt werden, gleich 1 angenommen werden:

$$Iz = n\frac{(S + 2C)}{A}$$

$$Ic = -n\frac{(S + 2Z)}{A}.$$

Aus diesen Formeln kann man folgende Schlüsse ziehen:

1. Wenn die Capacitäten der Säulenpole im Vergleich zu der der ganzen Säule sehr klein sind, so wird die Intensität beider Säulenpole gleich, wie auch das Verhältniss ihrer Capacitäten zu einander sein mag.

2. Wenn dagegen die Capacitäten im Vergleich zu denen der übrigen Theile der Säule so gross sind, dass die letztgenannten gegen die der ersten verschwinden, so verhalten sich die Intensitäten der Pole umgekehrt wie ihre Capacitäten; und

3. Die Summe der Intensitäten der Pole (abgesehen vom Vorzeichen), wie auch ihre relativen Capacitäten an dem Pole wechseln mögen, ist immer $2n$, und also der Anzahl der Paare proportional.

Fechner zeigt ferner, dass die Lage des Indifferenz-Punktes einer Säule von den beiden relativen Capacitäten der Polplatten abhängt, und dies zwar so, dass er demjenigen Pole näher fällt dessen Capacität am grössten ist, und giebt endlich die Formeln an, die zu einer experimentellen Bestimmung der Intensitäts-Vertheilung in der Säule führen können, mit Rücksicht auf die durch die obere Condensations-Platte veränderte Capacität.

Delffs*) hat schon längst gezeigt, dass, wenn mehrere Metallplatten mit einander combinirt werden, wohl der Unterschied zwischen den Spannungen der beiden äussern Platten, aber nicht ihre Spannungen selbst gleich sind, wie wenn diese beiden Platten in unmittelbarer Berührung sind, sondern dass diese letzteren sowohl von der elektrischen Capacität der dazwischen liegenden Platten, als von ihrer elektromotorischen Kraft abhängen. Hierzu hat er nun die allgemeinen Formeln mitgetheilt.

Vermögen der Elektricität Wärme in den Metallen zu erzeugen.

Ries**) hat seine, im letzten Jahresbericht erwähnten Versuche über die Erwärmung von Metalldrähten, die man zur Entladung einer elektrischen Batterie anwendet, fortgesetzt. Für das Nähere verweisen wir auf die Abhandlung selbst, und beschränken uns hier darauf, die allgemeinen Resultate anzuführen, die folgende sind:

1. Die Erwärmung eines Metalldrahts durch eine durch denselben gehende Entladung, ist unabhängig von seiner Länge.

2. Die Erwärmung eines Drahtes durch eine Entladung ist umgekehrt proportional der Zeit während welcher diese geschieht. Wenn man in die Entladungskette einen homogenen Draht einsetzt, so wird die Entladungszeit um eine Quantität vermehrt, welche der Länge des Drahts direct proportional, und seiner Durchschnittsfläche umgekehrt proportional ist.

3. Eine Unterbrechung in der Leitung, wodurch die Elektricität genöthigt ist, durch eine Luft-

*) Poggendorff's Annal. XLIV. pag. 78.

**) A. a. O. XLV. pag. 1.

schicht zu schlagen, übt wenig oder keinen Einfluss auf die Erwärmung des Entladers aus, wenn aber die Elektricität sich durch wirkliche Nichtleiter einen Weg bahnen muss, so wird die Erwärmung bedeutend vermindert.

4. Das elektrische Erwärmungsvermögen eines Metalls ist seiner elektrischen Verzögerungs Kraft direct proportional, und seiner Wärme-Capacität umgekehrt proportional.

5. In jedem von zweien mit einander vereinigten Metalldrähten, die zusammen eine elektrische Batterie entladen, werden Wärme-Quantitäten erzeugt, welche der Verzögerung proportional sind, die jeder für sich bei einer elektrischen Entladung verursachen würde.

Kälte-Erzeugung durch elektrische Ströme.

Schon vor mehreren Jahren machte Peltier*) als Resultat seiner Untersuchungen bekannt, dass die Löthungsstelle zwischen einer Stange von Wismuth und einer von Antimon erwärmt wird, wenn ein elektrischer Strom durch dieselbe von dem Antimon zum Wismuth, dass hingegen eine Abkühlung erfolgt, wenn der Strom in entgegengesetzter Richtung geleitet wird, dass also ein elektrischer Strom unter gewissen Umständen Kälte hervorbringen kann.

Lenz**) hat diese merkwürdige Thatsache auf sehr mannigfaltige Weise vollkommen bestätigt. Zwei einander gleiche vierseitige Stangen von Wismuth und Antimon wurden so aneinander gelöthet, dass sie ein rechtwinkeliges Kreuz bildeten. Darauf wurde das eine Ende jeder Stange mit einem zu thermoelek-

*) Jahresber. 1836.

**) Poggendorff's Annal. XLIV. pag. 342.

trischen Versuchen bestimmten Multiplicator vereinigt, und durch das andere wurde ein Strom geleitet, der von einem einfachen Zink-Platinpaar von ½ □ Zoll erregt war. Wenn die Richtung des positiven Stromes vom Antimon zum Wismuth gieng, gab der Multiplicator eine Erwärmung an der Löthung zu erkennen; im umgekehrten Falle eine Abkühlung. Um den Einwurf zu beseitigen, den man gegen diesen Versuch machen kann, dass nämlich ein Theil des primitiven Stromes möglicher Weise durch den Multiplicator geleitet, und dadurch die Abweichung verursacht werden könne, führt Lenz den von ihm beobachteten Umstand an, dass die Nadel des Multiplicators nur nach und nach nach Unterbrechung des Strombs auf den Nullpunkt zurückkam. Einen noch entscheidenderen Beweis für die Richtigkeit dieser Erscheinung giebt folgender directer Versuch. Eine Antimon- und eine Wismuth-Stange wurden dergestalt an einander gelöthet, dass sie nur eine einzige Stange von doppelter Länge ausmachten. Auf der Löthung wurde eine Vertiefung eingebohrt und die Kugel eines kleinen Thermometers eingesetzt, der übrige Raum wurde mit Eisenfeile ausgefüllt.

Wenn nun der elektrische Strom eines einfachen Zink-Platinpaares von 1 □ Fuss Fläche durch die Stange von dem Wismuth zum Antimon geleitet wurde, so sank das Thermometer von 12°,3 auf 9°,4 R. Darauf füllte man die Vertiefung mit Wasser, und legte die Stange in schmelzenden Schnee. Als der ganze Apparat Zeit gehabt hatte, die Temperatur des schmelzenden Schnees anzunehmen, wurde in derselben Richtung wie zuvor, ein elektrischer Strom hindurchgeleitet, und

innerhalb 5 Minuten verwandelte sich das in der Vertiefung befindliche Wasser in Eis.

Peltier schreibt diese Erscheinung dem ungleichen Leitungsvermögen des Antimons und des Wismuths zu. Weit wahrscheinlicher ist es jedoch, dass es von dem thermoelektrischen Verhalten der Metalle abhängt. Der elektrische Strom, der eine Erniedrigung der Temperatur in der Löthung hervorbringt, hat immer die entgegengesetzte Richtung von dem thermoelektrischen Strom, der durch die unmittelbare Abkühlung der Löthung entstehen sollte. Der Strom aber, der die Löthungsstelle erwärmt, hat die entgegengesetzte Richtung von dem, welcher durch die unmittelbare Erwärmung dieser Stelle entstehen würde. Hier finden wir wieder ein weiteres Beispiel der Reciprocität zwischen Ursache und Wirkung, die man beinahe in allen elektrischen Erscheinungen darlegen kann, besonders was die Induction belangt! So z. B. erregt ein elektrischer Strom durch einen Leiter, der auf eine gewisse Art mit einer Eisenstange verbunden ist, in dieser letzteren eine magnetische Vertheilung, welche wieder auf eine andere Weise unmittelbar erzeugt, einen elektrischen Strom in demselben Leiter erregt, aber in entgegengesetzter Richtung von dem ersteren — ein Magnet, der in der Nähe eines Leiters in Bewegung gesetzt wird, entwickelt in diesem einen elektrischen Strom; und ein ähnlicher Strom in demselben Leiter, strebt dem Magnet in einer der ersten entgegengesetzten Richtung zu bewegen.

Neue Voltaische Combination.

Grove*) hat eine neue Vorrichtung eines Trog-

*) L. et E. Phil. Mag. Vol. 13. p. 430.

apparats mitgetheilt, der von grosser Kraft ist, und dabei nur wenig kostet. Ein parallelepipedischer Trog von Holz oder von lakirter Pappe, wird inwendig mit einem Cement bestrichen. Darauf bringt man erhitzte Scheiben von Eisenblech, von derselben Höhe und Breite wie der Trog, in denselben, so dass dieser in Zwischenräume von ungefähr ⅜ Zoll eingetheilt wird. Diese Zwischenräume werden wieder in der Mitte durch Scheiben von unglasirtem porösem Porzellan in zwei getheilt, die wie die Eisenbleche zuerst erhitzt und dann hineingesenkt werden. Jeder zweite dieser Zwischenräume wird mit Kupfervitriollösung gefüllt, die andern mit verdünnter Schwefelsäure. Jede der Eisenblechplatten überzieht sich nun auf der einen Seite mit einer Schicht metallischen Kupfers und bildet so ein wirkliches galvanisches Paar von zwei Metallen. Der Trogapparat den Grove so verfertigte, bestand aus 20 Eisenblechplatten, und gab nach seiner Aussage, und ohne Zuthun von Kupferdrahtspiralen oder andern Verstärkungsmitteln, so starke Schläge, dass man sie kaum aushalten konnte. Er zersetzte Wasser mit grosser Schnelligkeit, und seine Wirkung verminderte sich kaum im Verlauf von drei Stunden, während welcher Zeit nichts zugegossen wurde. Als der Apparat, der nach dem ersten Versuche mehrere Tage leer geblieben war, von neuen gefüllt wurde, zeigte er dieselbe Wirksamkeit wie zuvor. Grove vermuthet, dass die Porzellanscheiben durch dünne Tannenholzscheiben ersetzt werden können; doch glaubt er, dass wegen der längeren Dauer der ersteren, doch diesen, ungeachtet des höheren Preises, der Vorzug zu geben sei.

Verbesserung des hydroelektrischen Apparats.

In einem der frühern Jahresberichte *) ist ein Vorschlag von Daniell erwähnt worden, eine elektrische Säule von konstanter Wirkung auf die Weise hervorzubringen, dass man die Zwischenräume zwischen dem Kupfer und dem Zink vermittelst einer Haut in zwei Abtheilungen theilt, wovon die eine mit einer gesättigten Kupfervitriollösung, die andere mit verdünnter Schwefelsäure, oder diese letztere, nach Mullins, mit Salmiaklösung gefüllt wird. Jacobi **) hat dasselbe Princip bei der Construction eines Apparats angewendet, der mehrere Stunden lang eine bedeutende Intensität beibehält. Die hauptsächlichsten Verbesserungen in diesem Apparate bestehen darin, dass die Kupfer- und Zinkscheiben horizontal liegen, wodurch die flüssigen Schichten eine unbedeutende Dicke erhalten, und folglich einen unbedeutenderen hydrostatischen Druck auf die Membran ausüben, welcher, in demselben Grade wie er gross ist, die Vermischung der beiden Flüssigkeiten beschleunigen muss; dass die wirksame Seite der Zinkscheibe nach unten gewendet ist, wodurch ihre Belegung mit Schlamm erschwert wird, und endlich dass man durch eine besonders einfache Vorrichtung die Lösungen immer in demselben Concentrations-Grade erhalten, oder wenn man will, leicht umtauschen kann. Das Nähere ist in der Abhandlung selbst zu finden.

Für alle solche Apparate, in welchen zwei ungleiche Flüssigkeiten, durch eine dünne Haut oder irgend einen andern porösen Körper getrennt an-

*) Jahresbericht 1838. pag. 35.

**) Poggendorff's Annal. XLIII. pag. 328.

gewendet worden, hat Jacobi die Benennung Kammersäule vorgeschlagen.

Binks*) hat seine Versuche über die Elektricität der Säule, von denen im vorigen Jahresbericht die Rede war, fortgesetzt und in einer Reihe von Abhandlungen mitgetheilt, auf die wir hier bloss hinweisen können.

Thermoelektrische Ströme.

Matteucci**) hat folgende Angabe mitgetheilt: "Wenn man zwei mit einem Galvanometer verbundene Drähte von demselben Metall in Quecksilber taucht, anstatt sie auf einander zu legen, so verschwinden die Anomalien, welche das Eisen in den thermoelektrischen Erscheinungen zeigt***). Kupfer, Platin und Eisen geben immer Ströme in derselben Richtung. Es ist *also* eine Oxydation oder eine Oberflächenveränderung, von welcher diese Anomalie herrührte." Es ist schwer einzusehen, was Matteucci veranlasst hat, diesen Schluss aus seinen Versuchen zu ziehen.

Matteucci und De la Rive wollen sich durch zahlreiche Versuche überzeugt haben, dass Quecksilber keine thermoelektrische Ströme hervorbringt.

Peltier****) bestreitet die Richtigkeit dieser Angaben gänzlich, und sagt, dass er schon vor 6 Jahren solche Ströme erhalten habe. Da diese aber sehr schwach sind, so muss man sich einer

---

*) L. et E. Pil. Mag. XIII. p. 54. 135. 171. 276.

**) Poggendorff's Annal. XLIV. pag. 629.

***) Jahresbericht 1834. pag. 62.

****) Poggendorff's Annalen XLIV. pag. 630.

sehr kurzen Kette bedienen, um sie wahrzunehmen. Auch müsse man dem erwärmten Theile eine geringere Durchschnittsfläche geben; je kleiner dieser Theil gegen die damit verbundene Quecksilbermasse ist, desto stärker ist die Wirkung auf das Galvanometer.

Neue thermoelektrische Säule.

Dove *) hat eine neue Construction für thermoelektrische Säulen angegeben, der er in mehrerer Hinsicht den Vorzug vor denen von Nobili giebt. Ein horizontaler, 14 Zoll langer halber Cylinder von irgend einem nichtleitenden Körper ist mit 100 Stück gebogenen Eisen- und Platindrähten bedeckt, die auf die Weise die convexe Fläche des Cylinders berühren, dass alle Eisendrähte in einer rechts, alle Platindrähte in einer links gewundenen Spirale liegen. Die Enden der Drähte, die über den Rand des Cylinders zu stehen kommen, sind abwechselnd so zusammengewunden, dass das Ganze eine zusammenhängende Kette von Eisen- und Platindrähten ausmacht, deren Vereinigungspunkte sich abwechselnd auf zwei, der Axe des Cylinders parallelen Linien befinden. Wenn man den Apparat gebrauchen will, so werden diese beiden Linien in ein Gefäss von Messing getaucht, das mit Oel oder einer andern Flüssigkeit, deren ungleiche Temperatur mit einem Thermometer bestimmt werden kann, gefüllt ist.

Zerlegung des Wassers durch Thermoelektricität.

Vor mehreren Jahren schon glückte es Botto **) durch thermoelektrische Ströme merkbare che-

---

*) Poggendorff's Annal. XLIV. pag. 592.

**) Jahresbericht 1835. pag. 61.

mische Zerlegungs-Wirkungen zu erhalten. De la Rive, Linari und andere haben später mit gleichem Erfolge Botto's Versuche wiederholt; die Wirkung war jedoch durchgängig sehr schwach.

Watkins *) hat nun diese Wirkung in einem bedeutenden Grade gesteigert, indem er in der Schliessungskette eine flache elektrodynamische Spirale anbrachte, und die Kette periodisch durch einen für diesen Zweck bestimmten Apparat öffnete und schloss. Der Strom wurde durch Platindrähte in Wasser geführt, in welchem eine bedeutende Menge Gas von den Drähten entwickelt wurde. Der elektrodynamische Apparat bestand aus einer Spirale von einem 90 Fuss langen Kupferdraht, der unmittelbar in die Kette gesetzt wurde; er war selbst mit einer Inductions-Spirale von feinerem Kupferdraht umgeben, der 1500 Fuss Länge hatte. Diese Inductions-Spirale gab ganz starke Schläge bei jeder Öffnung der Kette.

Inductions-Erscheinungen.

In der 9ten Fortsetzung seiner Untersuchungen über die Elektricität hat Faraday das Dasein eines sogenannten Extra-Stromes (*extra current*) bei dem Schliessen und Öffnen einer galvanischen Kette, in welcher eine Spirale von Kupferdraht oder besser ein Elektromagnet eingesetzt wird, nachzuweisen gesucht. Wenn die Kette *geschlossen* wird, geht der Extra-Strom in einer der eigentlichen entgegengesetzten Richtung, und umgekehrt wenn die Kette geöffnet wird. Als Moser diese Thatsache im Repertorium der Physik anführte, bestritt er sie, und stützte sich dafür auf seine eignen Versuche.

---

*) Phil. Mag. XII. pag. 541.

Jacobi*) hat hierüber eine Untersuchung vorgenommen, die Faraday's Angabe bestätigt. Der experimentale Beweis für das Dasein von Extra-Strömen beim Öffnen der Kette, ist im Wesentlichen derselbe, wie der Faraday's, indem man sich jedoch sorgfältig zu bemühen hat, alle Nebenumstände zu beseitigen, die Moser als die wahrscheinlichen Ursachen der Resultate Faraday's angiebt. Man setzt die beiden Enden eines Elektromagnets mit einem Elektromotor in Verbindung. Zwischen diesen Drähten wird ausserdem noch eine Verbindung gemacht, die entweder durch ein Galvanometer oder über einen gewöhnlichen Compass geführt wird. Der elektrische Strom theilt sich nun in zwei Theile, wovon der eine den Elektromagnet magnetisirt, der andere das Galvanometer abweichen macht. Wenn nun, nachdem die Nadel des Galvanometers auf Null zurückgeführt ist durch vorsichtig angebrachte hemmende Körper, und dabei erhalten wird, die Verbindung mit dem Elektromotor unterbrochen wird, so wird die Nadel des Galvanometers auf die andere Seite geworfen, welches anzeigt, dass nun ein Strom durch den Kupferdraht des Elektromagnets in derselben Richtung geht, wie der vom Elektromotor entwickelte. Dieser Strom, den Faraday *extra current* nennt, entsteht nach ihm und Jacobi, durch Induction von dem im Elektromagnet aufhörenden Magnetismus; und in der That scheint diese Erklärung mit allen über diese Art von Erscheinungen angenommenen Ansichten in Übereinstimmung zu stehen. Nach Moser's

---

*) Poggendorff's Annal. XLV. pag. 132.

Ansicht dagegen würde die Deviation des Galvanometers nicht durch Induction vom Magnet entstehen, sondern blos dadurch, dass der primitive Strom nicht plötzlich nach der Unterbrechung mit dem Elektromotor aufhörte. Ein besonderer Umstand bei Jacobi's Versuchen scheint jedoch die Frage bestimmt zu Gunsten von Faraday's Ansicht zu entscheiden, der nämlich, dass die Deviationen des Galvanometers oder des Kompasses beständig grösser waren, wenn der Elektromagnet mit einem Anker versehen war, als wenn dieser fehlte, was deutlich beweist, dass diese Erscheinung von dem entwickelten Magnetismus abhängig ist. Was die Extra-Ströme beim Schliessen der Kette anbelangt, ist es dagegen Jacobi nicht gelungen, sie auf eine ganz zweifellose Weise mit hydroelektrischen Strömen hervorzubringen; — mit magnetoelektrischen Strömen dagegen gelang es vollkommen. Eine Röhre von Kupferblech von 13½ Fuss Länge und 1½ Zoll Durchmesser, wurde spiralförmig mit 2134 Umdrehungen von übersponnenem Kupferdraht umwunden. Die Enden dieses Drahtes verband er mit einer gewöhnlichen Inductions-Rolle, in welcher ein constanter magnetoelektrischer Strom entwickelt werden konnte; und in die elektrische Kette wurde ein Galvanometer mit astatischen Nadeln gesetzt. Die Abweichung des Galvanometers wurde nun jedesmal gemessen, wenn ein magnetoelektrischer Strom entwickelt wurde, sowohl wenn die Kupferröhre leer war, als wenn man eine Eisenstange hineinschob. Der Ausschlag war in dem ersten Falle durchgängig grösser, als in dem letzten, was zu erkennen gab, dass durch die Entstehung einer magnetischen Vertheilung in der Eisenstange

ein elektrischer Strom in entgegengesetzter Richtung gegen den ersteren inducirt wurde, dessen Wirkung auf das Galvanometer er entgegenarbeitete.

Die elektrischen Ströme von einem magnetoelektrischen Apparat wechseln, wie es bekannt ist, ihre Richtung für jede Umdrehung, die der Anker oder der Magnet beschreibt, zwei Mal. Wenn die Umdrehungsschnelligkeit der Maschine nur einigermassen gross ist, so folgen diese Umwechslungen in der Richtung des Stromes so schnell auf einander, dass man geneigt wäre, anzunehmen, dass dieses keinen merkbaren Einfluss auf den Multiplicator, durch welchen der Strom geleitet wird, ausüben könne, da der in einer Richtung wirkende Strom nicht Zeit haben kann, die Nadel des Multiplicators in Bewegung zu setzen, indem ihm von einem gleich starken entgegengesetzten Strom entgegengewirkt wird. Nichtsdestoweniger hat Poggendorff*) gezeigt, dass dieser Schluss weit entfernt ist, im Allgemeinen richtig zu sein. Wenn zu Anfang des Versuchs die Nadel des Multiplicators bei Null oder nahe dabei stand, oder parallel mit den Drähten des Multiplicators, so geschah, was man mit allem Grund voraussehen konnte, nämlich dass sich der Einfluss auf den Multiplicator nur auf kleine, rasch auf einander folgende Oscillationen um den Nullpunkt beschränkte. Wenn aber dagegen die Nadel ursprünglich eine Deviation von 10° hatte, oder darüber, auf irgend einer Seite, so fand Poggendorff zu seiner Verwunderung, dass sie

*) Poggendorff's Annal. XLV. pag. 353.

sich, sobald die Maschine in Bewegung gesetzt wurde, mit Schnelligkeit in rechtwinkliger Richtung mit den Drähten des Multiplicators stellte, und dies immer auf derselben Seite mit der ursprünglichen Deviation; die Nadel blieb so lange in dieser Richtung als die Maschine in Wirksamkeit war, worauf sie wieder zum Nullpunkte zurückgieng. Die Richtung, in welcher der Apparat gedreht wurde, war für diese Erscheinung vollkommen gleichgültig. Poggendorff hat von dieser Thatsache, die auf den ersten Anblick wie ein Paradoxum erscheint, folgende Erklärung gegeben:

Ein elektrischer Strom übt auf eine Magnetnadel zwei verschiedene Wirkungen aus, eine *deviirende* und eine *magnetisirende*. Wenn die Magnetnadel dem Strome parallel ist, so ist die deviirende Wirkung in ihrem Maximum, die magnetisirende dagegen = Null. Wenn die Magnetnadel aber mit dem Strome rechtwinklig ist, so ist die erstere Wirkung Null, und die letztere in ihrem Maximum. In allen dazwischen liegenden Stellungen der Nadel haben beide Wirkungen zugleich statt. Ist die ursprüngliche Deviation der Nadel in derselben Richtung, welche ihr der Strom zu geben strebt, so bleibt die magnetisirende Wirkung in der Richtung der ersten Vertheilung der Nadel, d. h. sie sucht diese Vertheilung zu vergrössern, und umgekehrt, wenn die primitive Richtung entgegengesetzt war. Nimmt man nun an, dass zwei gleich starke, aber der Richtung nach entgegengesetzte Ströme $+M$ und $-M$ durch den Multiplicator gehen, und dass seine Nadel nach der Seite hin abgewichen ist, nach welcher $+M$ sie zu führen strebt, so muss dieser Strom streben die

magnetische Intensität N der Nadel um eine gewisse Quantität n zu vermehren, wogegen der zweite Strom eine gleich grosse Verminderung hervorbringen muss. Die Wirkung des Stromes $+M$ muss also proportional sein mit $+M.(N+n)$, und die des Stromes $-M$ mit $-M.(N-n)$; die Wirkung der beiden Ströme, welche der Summe von beiden gleich sein muss, wird dann proportional sein mit $+2Mn$ und folglich eine wirkliche positive Quantität. Nach dieser Ansicht muss das Endresultat von dem ursprünglichen magnetischen Zustande der Nadel unabhängig sein, und blos auf der, durch die Induction des Stromes temporär erregte magnetische Vertheilung beruhen. Dass dieses wirklich der Fall ist, hat Poggendorf dadurch bewiesen, dass er gezeigt hat, dass diese Erscheinung eben so gut mit einer nicht-magnetischen Nadel von weichem Eisen oder hartem Stahl, als mit gewöhnlichen Magnetnadeln stattfindet. Ausserdem hat er noch gezeigt, dass diese Erscheinung von keiner andern Eigenthümlichkeit des magnetoelektrischen Stromes herrührt, als von der der periodischen Umwechselung der Richtung. Er hat nämlich dasselbe auch mit einem hydroelektrischen Strome hervorgebracht, der durch einen besonders dafür bestimmten Apparat, *Inversor* genannt, eine periodisch umwechselnde Richtung erhält.

Neue Contact-Unterbrecher.

Die merkwürdigen Wirkungen, die man durch periodische Unterbrechung einer hydroelektrischen Kette hervorbringen kann, haben zu verschiedenen Vorschlägen zu der Einrichtung Anlass gegeben, durch welche man diese Operation bewerkstelligen kann, und die wir im Allgemeinen Con-

tact-Unterbrecher nennen können. Ein neuer Apparat der Art ist von Bird *) vorgeschlagen worden; vor allen andern vorgeschlagenen hat er den Vortheil, dass er nicht von dem Operator in Bewegung gesetzt zu werden braucht, dass er ihn folglich nicht hindert, sich bei der Untersuchung mit den übrigen Umständen zu beschäftigen.

Das Instrument besteht aus einer kleinen Eisenstange von 5 Zoll Länge und $\frac{1}{8}$ Zoll Durchmesser, die in der Mitte zwischen zwei Spitzen befestigt ist, so dass sie sich mit so wenig Reibung wie möglich, wie ein Waage-Balken bewegen kann. Um diese Eisenstange sind zwei parallele und übersponnene Kupferdraht-Spirale gewunden, von welchen die beiden Enden der einen sich an dem einen Ende der Stange in zwei Spitzen endigen, die wir *A* nennen wollen, und die andere in zwei ähnlichen Spitzen, an dem anderen Ende *B*. Wenn die Stange so gestellt ist, dass z. B. das Ende *A* abwärts geneigt ist, so fallen die an den Enden befindlichen Spitzen in zwei kleine mit Quecksilber gefüllte Kupfergefässe, die mit den Polen der Säule in Verbindung stehen. Der Strom durchzieht dann die eine Spirale und die Eisenstange wird ein Magnet, dessen Nordpol wir bei *A* und den Südpol bei *B* annehmen können. Zwei kleine Magnete, die mit ihren Südpolen abwärts gewendet sind, werden über die Enden der Stange aufgehangen und streben das Ende *A* aufzuheben und das Ende *B* zu senken, folglich den Strom abzubrechen. Wenn nun das Ende *B* niedergedrückt wird, fallen die daran be-

*) L. et E. Phil. Mag. XII. pag. 18.

findlichen Spitzen in zwei andere Quecksilber-Schälchen, die auch in Verbindung mit der Säule stehen; der Strom geht dann durch die andere Spirale, *A* wird nun Südpol und *B* Nordpol. Die kleinen Magnete müssen nun streben *B* zu heben und *A* zu senken, und auf diese Weise den Strom von Neuem abzubrechen, und durch die Spitzen bei *A* hernach zu schliessen. Die Eisenstange wird also in eine hin- und hergehende Bewegung versetzt, deren Schnelligkeit sowohl von der Intensität des Stromes, als von der Stärke der Magnete und der Entfernung von den Eisenstangen abhängt. Bei Bird's Versuchen oscillirte die Stange ungefähr 300 Mal in der Minute, und unterbrach also eben so oft den elektrischen Strom in derselben Zeit.

Magnetismus. Verbesserte magnetische Apparate.

Scoresby *) hat ermittelt, dass dünne magnetisirte Stahlscheiben, die zusammengelegt sind, ein System bilden, das eine weit grössere Kraft besitzt, als eine einzige Stange von derselben Grösse und Masse wie das ganze System; eben so hat er es für vortheilhaft gefunden, sowohl für die Kraft des Systems als für deren Beständigkeit, die Scheiben nicht in unmittelbaren Contact zu bringen, sondern dünne Holzscheiben dazwischen zu legen. Die Stahlscheiben, die er zu seinen ersten Versuchen anwendete, waren nach der Härtung bis zu demselben Grade angelaufen, wie Magnetstäbe im Allgemeinen. Er fand dann, dass die Kraft des Systems bei weitem nicht in dem Verhältniss der Anzahl der Scheiben zunahm, und dass sechs Scheiben schon die Hälfte

*) Ann. de Chimie et de Phys. LXIX. pag. 106. 110. 111.

der grössten Kraft, die man mit einer beliebig grossen Anzahl solcher zusammengelegter Scheiben erhalten kann, hervorbrachten. Jede Scheibe erlitt also durch den Einfluss der übrigen eine bedeutende Veränderung in ihrer Kraft. Da diese Verminderung um so kleiner werden musste, je grösser die Coercitiv-Kraft der Scheiben ist, so hat Scoresby in seinen letzten Versuchen glasharte Stahlscheiben angewendet, und mit diesen magnetische Batterien verfertigt, deren Kraft die Erwartung weit übertraf. Eine solche aus 72 Stahlscheiben von 15 engl. Zoll Länge und $1\frac{1}{2}$ Zoll Breite und 1075 Gran (ungefähr $4\frac{3}{4}$ Loth) Gewicht zusammengesetzte Batterie, trägt durch ihre Anziehung einen eisernen Schlüssel von 129 Gran Gewicht durch ein $\frac{6}{10}$ Zoll dickes Brett; einen Schlüssel von 775 Gran auf einen Abstand von $\frac{2}{10}$ Zoll, und einen 19 Gran schweren Eisendraht auf $1\frac{4}{10}$ Zoll Entfernung. Er vermehrte darauf die Anzahl der glasharten Stahlscheiben bis auf 96, und fand dabei die Kraft der Batterie mehr als 6 mal grösser, als wenn sie aus einer gleichen Menge auf die gewöhnliche Art angelaufener Stahlscheiben bestand. Diese grössere Batterie magnetisirte durch ihren Einfluss einen eisernen Nagel von 500 Gran auf 11 Zoll Entfernung, und dies so stark, dass dieser selbst wieder ein Gewicht von 380 Gran tragen konnte.

Intensitäts-Variations-Instrumente.

Gauss hat die Anzahl der zu den Untersuchungen des Erdmagnetismus bestimmten vortrefflichen Instrumente, die wir ihm verdanken, mit einem neuen vermehrt, das er *Bifilar-Magnetometer* nennt, und dessen Zweck ist, die Variationen der Intensität des Erdmagnetismus zu beobachten und mit derselben Genauigkeit zu messen, mit der man ver-

mittelst der gewöhnlichen Magnetometer die Variationen in der Declination bestimmt. Bei dem gewöhnlichen, jetzt so genannten *Unifilar-Magnetometer* sucht man soviel wie möglich alle Torsion in dem Suspensions-Faden aufzuheben, welche die Nadel sich in den magnetischen Meridian zu stellen hindern würde. Bei dem Bifilar-Magnetometer dagegen sucht man durch die Suspension an zwei Fäden eine so grosse Torsionskraft zu bewirken, dass dadurch die Nadel gezwungen werden kann, sich rechtwinklig oder fast rechtwinklig gegen den Meridian zu stellen. In dieser Stellung ist die Nadel dem Einflusse der Variationen in der Declination nur unmerklich ausgesetzt. Dagegen aber wirken die Variationen in der Intensität der horizontalen magnetischen Composanten, mit ihrer ganzen Kraft sie zu drehen. Die Veränderungen in der Lage der Nadel, welche auf dieselbe Weise wie bei dem gewöhnlichen Magnetometer gemessen werden, geben also die Veränderungen in der magnetischen Intensität zu erkennen, und können dazu dienen, sie zu messen. Wir können in die nähere Beschreibung der Construction nicht eingehen, und beschränken uns darauf das theoretische Princip anzuführen. Wenn die Magnetnadel, oder richtiger die Magnetstange, an zwei Fäden aufgehängt ist, so muss sie durch ihr Gewicht eine solche Stellung einzunehmen suchen, dass die beiden Fäden in dieselbe senkrechte Ebene zu stehen kommen. Nimmt man nun an, dass die Nadel um einen gewissen Winkel aus dieser Stellung abgelenkt worden ist, so kann man leicht beweisen, dass das Drehungs-Moment der Kraft, mit welcher das

System sie wieder anzunehmen sucht, oder die Torsionskraft, als proportional mit dem Sinus des Winkels angesehen werden kann. Wenn wir nun annehmen, dass der Winkel zwischen dieser Stellung und dem magnetischen Meridian e ist, und dass die Torsionskraft die magnetische Axe der Nadel um einen Winkel u von demselben Meridian gedreht hat, so ist $Mm \,.\, \sin u = k \,.\, \sin(e-u)$, oder $m = \frac{k}{M} \,.\, \frac{\sin(e-u)}{\sin u}$, wenn wir mit M und m die Intensitäten der Magnetstange und der horizontalen Composanten des Erdmagnetismus, und mit k eine Constante, deren Grösse von der Länge der Fäden, ihrem Abstand, und von der Schwere der Magnetnadel abhängt, bezeichnen. Wenn die Intensität des Erdmagnetismus variirt, so variirt auch u, wenn wir also diesen Ausdruck differentiiren, und das Resultat mit dem ersten Ausdruck vergleichen, so haben wir:

$$\frac{dm}{m} = \frac{\sin e}{\sin(e-u)\sin u} \,.\, du.$$

Ist nun der Versuch so vorgerichtet, dass $u = 90^0$ oder so nahe $= 90^0$ ist, dass sein Sinus $= 1$ und $\sin(e-u) = -\cos e$ kann angenommen werden, so wird $\frac{dm}{m} = \operatorname{tang} e \,.\, du$.

Die Grösse des Winkels e, die $u = 90^0$ macht, muss von k abhängen; diese aber hängt von solchen Grössen ab, die man nach Gutdünken bestimmen kann. Es muss folglich möglich sein, diese so zu bestimmen, dass der erforderte Werth von e gerade 135^0 wird, dessen Tangente $= -1$ ist; in einem solchen Fall wird $\frac{dm}{m} = -du$; oder wenn man

die Variationen von u auf die gewöhnliche Weise mit einem Spiegel und einer in Millimetern eingetheilten Skale misst, und wenn für eine gewisse Variation Δm in der Intensität das Haarkreuz um n Millimeter verrückt worden ist, so wird: $\frac{\Delta m}{m} = -\frac{n}{2d}$, wo d den Abstand des Spiegels von der Skale bezeichnet. Der Bruch $\frac{n}{2d}$ drückt also aus mit welchem Theile ihres ursprünglichen Werthes die Intensität verändert worden ist. Bei den Gauss'schen Apparaten ist die Entfernung des Spiegels von der Skale gewöhnlich ungefähr 5 Meter. Jedes Millimeter der Skale entspricht folglich ungefähr einem zehntausendsten Theil der ursprünglichen Intensität, deren Variationen man also bis zu hunderttausendsten Theilen beobachten kann.

Nordlicht.

Dass ein naher Zusammenhang zwischen dem Nordlicht und den Erscheinungen des Erdmagnetismus stattfindet, ist schon seit langer Zeit bekannt. Die Beobachtungen, die man bis jetzt gemacht hat, haben zum wesentlichen und beinahe einzigen Gegenstande den Einfluss der Erscheinung auf die Declinationsnadel gehabt. Aber da aller Wahrscheinlichkeit nach das Nordlicht eine Inductions-Erscheinung ist, und als solche wahrscheinlich im genauesten Zusammenhange mit den Umständen steht, die rasche Veränderungen in der Intensität des Erdmagnetismus hervorbringen, so hat man seine Aufmerksamkeit ganz besonders auf diese letzteren zu richten. Dieses veranlasste Liljehöök und Siljeström, die im vergangenen Sommer Theil an der von der französischen Re-

gierung ausgerüsteten Expedition nach Spitzbergen genommen, und hernach den Winter in den nördlichsten Regionen Norwegens zugebracht haben, ein Declinations-Instrument provisorisch in ein Bifilar-Magnetometer umzuändern, und mit demselben eine grosse Menge von Beobachtungen über die Variationen der Intensitäten während der in diesen nördlichen Gegenden so häufigen und so vollständig ausgebildeten Nordlichter anzustellen. Diese Beobachtungen, die immer parallel mit den Beobachtungen der Variationen der Declination und Inclination stattfanden, so weit letztere mit einem gewöhnlichen Inclinations-Instrument gemacht werden konnten, werden gewiss von hohem Interesse werden, wenn sie einmal vollständig geordnet und verglichen worden sind. Als ein Resultat davon kann man jetzt anführen, dass die Intensität kurz vor dem Beginnen eines Nordlichtes immer grösser war, als gewöhnlich, dass sie aber von dem Beginnen an, rasch bis unter den Mittelwerth fiel. Bei bedeutendern Nordlichtern geschah es oft, dass die Intensität um mehr als $\frac{1}{30}$ ihres Mittelwerths vermindert wurde.

Inductions-Inclinatorium.

Weber hat ein sehr einfaches und sinnreiches Instrument angegeben, mit welchem man nicht nur sehr starke, von dem Erdmagnetismus inducirte elektrische Ströme hervorbringen kann, sondern welches auch zur Bestimmung der Grösse der Inclination anwendbar ist, daher auch das Instrument den Namen Inductions-Inclinatorium erhalten hat. Seine Construction ist in Kurzem folgende. Ein kupferner Ring wird mit zwei diametral entgegengesetzten durchbohrten Axenzapfen versehen, die auf

ungsrollen so liegen, dass der Ring, durch eine
andere Vorrichtung, um eine horizontale, in
er eigenen Ebene liegende Axe gedreht wer-
kann. Durch den einen durchbohrten Axen-
fen geht ein an dem Stativ befestigter Mes-
arm, welcher einen kleinen gewöhnlichen
pass trägt, dessen Magnetnadel auf gewöhn-
e Weise auf einer Spitze in dem Mittel-
kt des Ringes aufgehängt ist. Wenn das In-
ment so gestellt wird, dass die Rotations-
des Ringes horizontal ist, und mit dem mag-
schen Meridian zusammenfällt, so muss auch
magnetische Axe der Nadel mit der Rotations-
zusammenfallen. Wenn der Ring umgedreht
, kann natürlicher Weise die horizontale
posante des Erdmagnetismus keinen Einfluss
die Erregung eines inducirten Stromes im Ringe
ben, aber die senkrechte müsste dagegen einen
hen erregen. Wenn man zuerst den Ring
als *Inductor* betrachtet, so braucht man also
i blos Rücksicht auf den *senkrechten* Compo-
n des Erdmagnetismus zu nehmen. Derselbe
g kann aber auch als Multiplicator betrachtet
den, der von dem inducirten Strom der senk-
ten erdmagnetischen Kraft durchzogen wird,
der eine Deviation in der in der Mitte des
ges aufgehängten Compassnadel hervorbrin-
müsste. Der Kupferring behält zwar nicht
rend der ganzen Umdrehung die vortheil-
este Stellung, die er als Multiplicator haben
te; aber er hat diese vortheilhaftere Stellung
de in den Augenblicken, wenn der inducirte
m, der ihn durchläuft, am stärksten ist, und
gekehrt die unvortheilhafteste, wenn der indu-

Chemie.

Allgemeine chemische Verhältnisse. Biot, über die Anwendung der Polarisation des Lichts als Reagens.

Die Versuche über den Einfluss der
von verschiedenen Körpern auf polarisirt
wobei gewisse derselben die Polarisatio
nach Rechts, andere dieselbe nach Links d
wodurch Biot veranlasst wurde, das Stä
Dextrin zu nennen, weil es die Pol
Ebene nach Rechts dreht, während die
in welche es nachher verwandelt wird,
Links dreht, sind von Biot fortgesetz
in der Absicht, den Chemikern ein n
tel an die Hand zu geben, um Versch
ten in den Eigenschaften zu prüfen,
mit einer Ungleichheit in der Zusammens
verbunden sind, und welche auch so ger
schiedenheiten betreffen, dass sie durch c
Versuche entweder gar nicht oder nur zv
entdeckt werden können. So z. B. d
Traubenzucker, wie er in dem Saft der
enthalten ist, und die traubenzuckerhalti
sigkeit, welche durch Kochen von Rol
mit Schwefelsäure erhalten wird, die
tions-Ebene nach Links, aber nach Recht

*) Jahresb. 1838. S. 9.

**) Annal. de Ch. et Phys. LXIX, 22.

er einmal angeschossen gewesen ist und man ihn von Neuem in Wasser löst. Die Krystallisation hat also in der Aggregation der Atome einen Zustand hervorgebracht, der vor dem Anschiessen nicht statt fand, der sich aber nachher erhält. Biot hat nun auf diese Weise die Weinsäure und ihre Salze, sowie die damit vollkommen isomerische Traubensäure und ihre Salze untersucht. Die Weinsäure und ihre Salze üben auf die Drehung der Polarisations-Ebene einen bestimmten Einfluss aus, wobei Temperatur und ungleiche Sättigungsgrade die Stärke der Drehung verändern; dagegen hat die Traubensäure und ihre Salze nicht die geringste Wirkung darauf.

Terpenthinöl und Citronenöl, die gleiche procentige Zusammensetzung haben, von denen aber das Atom des ersteren eine doppelt so grosse Anzahl von einfachen Atomen zu enthalten scheint, als das des letzteren, so wie auch die Verbindungen derselben mit Salzsäure und die in Betreff der Eigenschaften etwas veränderten Oele, die aus den Verbindungen mit Salzsäure geschieden werden, welche mit den ursprünglichen Oelen vollkommen isomerisch sind, wirken alle verschieden auf das polarisirte Licht ein. Terpenthinöl und Citronenöl drehen die Polarisations-Ebene nach entgegengesetzten Seiten. Das Terpenthinöl dreht sie fast doppelt so stark nach seiner, als das Citronenöl nach der ihm eigenen, und das Atom des ersteren ist doppelt so schwer, wie das des letzteren. Dieses Verhalten findet auch bei ihren Verbindungen mit Salzsäure statt. Das Dadyl, das flüchtige Öl, welches aus dem krystallisirten salzsauren Terpenthinöl geschieden

wird, hat gleiche Zusammensetzung, aber nicht mehr dieselben Eigenschaften wie dieses, und influirt nicht mehr in gleichem Grade auf die Polarisations-Ebene. Das entsprechende Citryl verhält sich auf gleiche Weise. Durch diese Beispiele hat Biot zu zeigen gesucht, welche Aufklärungen der Chemiker durch Anwendung von polarisirtem Licht bei dergleichen Untersuchungen bekommen kann.

Ohne Zweifel können Untersuchungen von dieser Art, die noch in ihrer ersten Kindheit liegen, folgenreich werden, wenn sie vollständig durchgeführt würden, zuerst mit unorganischen löslichen Körpern und deren Verbindungen, wodurch sich wahrscheinlich Gesetze für eine Menge von Verhältnissen herausstellen würden, die dann mit mehr Sicherheit anwendbar wären auf organische Producte, und hierauf mit diesen und zwar mit einer Menge ungleicher Arten und in verschiedenen Verbindungs-Verhältnissen. Wird eine solche Arbeit von Jemand ausgeführt, der gleichzeitig in den optischen Wissenschaften bewandert ist und chemische Kenntnisse besitzt, so darf man hoffen, Aufklärungen zu erhalten, die tief in die verborgenen Theile der Theorie von der Zusammensetzung der organischen und unorganischen Körper eingreifen können. Man kann daher nur wünschen, dass der ausgezeichnete Gelehrte, welcher diese Art von Untersuchung begonnen hat, eine ausführliche Arbeit darüber vornehmen wolle.

Die katalytische Kraft.

Kuhlmann*) hat den Einfluss der katalytischen Kraft des Platins (in Betreff der Bedeutung

*) Comptes rendus, 1838. 2de Ser. pag. 1107.

dieses Worts weise ich auf den Jahresb. 1836 S. 237 hin) auf eine Menge von Körpern studirt, die in dieser Beziehung vorher nicht untersucht waren. Insbesondere hat er den Stickstoff und stickstoffhaltige Körper in ihrer Vermischung mit Sauerstoff und mit Wasserstoff untersucht.

1. Mit *Sauerstoffgas* und Platinschwamm bei + 300°:

Stickgas und Sauerstoffgas können durch die Kraft des Platinschwamms nicht mit einander verbunden werden.

Ammoniak wird mit atmosphärischer Luft in hinreichender Menge in wasserhaltige Salpetersäure verwandelt. Ist dabei das Ammoniak mit einer Säure verbunden, so oxydiren sich die Bestandtheile des Ammoniaks dennoch, und die Säure wird frei.

Cyangas und Luft bringen Salpetersäure und Kohlensäure hervor. Kuhlmann hat nur das Resultat mitgetheilt, die Einzelheiten seiner Versuche sind noch unbekannt. Hier entsteht also die Frage: geschieht dieses auch in wasserfreier Luft? In diesem Fall hätten wir einen Ausweg, wasserfreie Salpetersäure hervorzubringen.

Die niedrigeren Oxydationsgrade des Stickstoffs werden auf dieselbe Weise in Salpetersäure verwandelt und veranlassen mithin dieselbe Frage.

2. Mit *Wasserstoffgas*.

Alle Oxydationsgrade des Stickstoffs, gasförmig mit hinreichenden Mengen von Wasserstoffgas gemischt, werden durch Platinschwamm, oft ohne Beihülfe von äusserer Wärme, in Wasser und Ammoniak verwandelt. Die Einwirkung ist bei den höheren Oxydationsgraden bisweilen so

heftig, dass der Platinschwamm sich bis zu dem Grade erhitzt, dass das Gasgemisch mit Knall abbrennt. Bei einem Ueberschuss von Salpetersäure wird salpetersaures Ammoniak gebildet. *Stickgas* und *Wasserstoffgas* lassen sich nicht verbinden.

Cyangas und *Wasserstoffgas* liefern Cyanammonium.

Stickoxydgas mit *ölbildendem Gas* im Überschuss gemischt, liefert, bei der Einwirkung von erhitztem Platinschwamm, Wasser, Stickgas, kohlensaures Ammoniumoxyd und Cyanammonium.

Dasselbe Gas mit einem Ueberschuss von Alkoholdämpfen, liefert unter gleichen Umständen, kohlensaures Ammoniumoxyd, Cyanammonium, Wasser, ölbildendes Gas und abgesetzte Kohle.

Alle *Metalloide*, die verflüchtigt werden können, geben ohne Ausnahme, durch Einwirkung von Platinschwamm, Verbindungen mit Wasserstoffgas.

Essigsäure, in Dampfform mit Wasserstoffgas gemischt, wird durch erhitzten Platinschwamm in essigsaures Äthyloxyd verwandelt. Da Alkalien hieraus Alkohol entwickeln, so ist dieses ein Weg, die Essigsäure in Alkohol zu verwandeln*).

Diese merkwürdige Kraft, Metamorphosen zu bewirken, ohne auf irgend eine Weise in Folge von eignen Verwandtschaften daran Theil zu nehmen, ist zu bewundern. Für den Augenblick ganz unbegreiflich, wird sie wohl mit der Zeit

---

*) Der Verfasser hat später im L'institut № 280. S. 152, diese Angabe zurückgenommen, mit dem Hinzufügen, dass sich alle übrigen bei einer neuen Reihe von Versuchen bestätigt hätten.

Phänomene veranlassen, welche das Geheimniss verrathen. Da die Metamorphosen auf Verwandtschaftsspielen beruhen, welche in Wirksamkeit gesetzt werden, und diese wieder von elektrochemischen Gegensätzen abhängen, so ist es wohl möglich, dass das Phänomen am Ende auf den so eifrig widersprochenen und verworfenen und überall so verborgenen, aber kräftig wirkenden elektrischen Relationen durch Contact beruhen möge.

A. De la Rive*) betrachtet jedoch, wie wir vorhin gesehen haben, diese Kraft aus einem andern Gesichtspunkte.

Ich führte im letzten Jahresb. S. 66 an, dass A. De la Rive gefunden habe, dass Platin, Gold, Silber u. s. w., wenn sie als einander entsprechende Leiter eines magnetoelektrischen Stroms durch verdünnte Schwefelsäure gebraucht werden, sich mit einem dunklen Pulver von Metall überziehen, wovon er damals die Ursache nicht angeben konnte. Er hat seitdem gefunden, dass dieses davon herrührt, dass, da der elektromagnetische Strom eigentlich nichts anderes ist, als ein unaufhörlicher und augenblicklicher Wechsel von elektrischen Strömen in entgegengesetzter Richtung, das Platin, Gold, Silber, u. s. w. von der einen Richtung oxydirt und von der andern reducirt werden; das Oxydirte ist von der Continuität des Metalls abgelöst und bleibt es auch nach der Reduction. Dass dies auf diese Weise zugehe, davon hat er sich durch folgenden Versuch überzeugt: Es wurde ein Eudiometerrohr mit

*) L'institut. pag. 1068.

verdünnter Schwefelsäure gefüllt und durch diese der hydroelektrische Strom mittelst eines feinen Platindrahts auf der einen Seite und mittelst einer breiten Platinscheibe auf der andern Seite geleitet. Als die Richtung des Stroms eine solche war, dass der Draht Wasserstoffgas entwickelte und die Scheibe Sauerstoffgas, so veranlasste die grosse Oberfläche dieser eine Absorption von Sauerstoff, der sich mit dem Platin verband, so dass, wenn das in dem Rohr angesammelte Gas verpufft wurde, Wasserstoffgas übrig blieb. Nun wurde der Strom umgekehrt, so dass der Draht Sauerstoffgas entwickelte und die Scheibe Wasserstoffgas; wenn sich jetzt wieder gleichviel Gas angesammelt hatte und dieses verpufft wurde, so blieb kein Ueberschuss, weil eben so viel Wasserstoffgas, wie der zuvor vorhandene Gasüberschuss, zur Reduction des auf der Platinscheibe gebildeten Oxyds verbraucht worden war. Daraus zieht De la Rive den Schluss, dass das Platin die Eigenschaft besitze, abwechselnd oxydirt und reducirt zu werden, und dass darin die Kraft bestehe, durch welche das Platin Sauerstoff und Wasserstoff zu Wasser verbindet, und die Verbrennung des Alkohols unterhält. Er fügt hinzu: "*ce n'est pas nécessaire de recourir à une force mysterieuse, telle que celle que Berzelius a admise sous le nom de force catalytique.*" Aber De la Rive hat vergessen, dass diese Kraft sich nicht blos auf die Vereinigung von Sauerstoffgas und Wasserstoffgas beschränkt, sondern sich noch weiter erstreckt, auf Fälle, die durch seine Erklärung nicht erklärt werden, denn Silber und Kupfer haben in viel höherem Grade die Eigenschaft,

welche er anführt, aber ihre katalytische Kraft ist, im Vergleich mit der des Platins, beinahe Null.

Isomorphismus.

Über den Isomorphismus und die Resultate, welche aus der Form abgeleitet werden können, in Rücksicht auf gleiche oder ungleiche Atom-Zusammensetzungen, sind Verhandlungen publicirt worden von Couërbe*), Johnston**), Brooke und Phillips***), die zwar lesenswerth sind, aber doch zu keinem bestimmten Resultat geführt haben, daher ich ihr Vorhandensein hier nur anzeige.

Specifische Wärme der Gase und Wärmeproduction durch Verbrennung.

Von Dulong, dessen frühen Verlust die Wissenschaft zu beklagen hat, sind Anmerkungen zu Versuchen hinterlassen worden, die er bei Lebzeiten für eine allgemeine Bekanntmachung noch nicht für reif genug hielt, die aber seine Freunde für wichtig genug hielten, um sie nicht für die Wissenschaft verloren gehen zu lassen. Einige derselben sind der französischen Academie der Wissenschaften mitgetheilt worden. Sie betreffen die Gesetze für die specifische Wärme der gasförmigen Körper, und die Quantität von Wärme, welche bei dem Verbrennen verschiedener Körper in Sauerstoffgas hervorgebracht wird.

Über die erstere hat man folgende Aufzeichnung gefunden****): 1. Zusammengesetzte Gase, gebildet aus gasförmigen Körpern, die durch die Verbindung keine Verminderung im Volum erlitten haben, d. h. die nach der Verbindung das

*) Ann. de Ch. et de Phys. LXVIII, 197.

**) L. and E. Phil. Mag. XI, 480, XII, 405.

***) Ibid. XI, 407.

****) Comptes rendus Sec. Sem. 1838. 604.

zusammengelegte Volum der Bestandtheile behalten, haben dieselbe specifische Wärme, wie einfache Gase. 2. Die Gase, welche nach der Verbindung der Bestandtheile ein geringeres Volum einnehmen, als diese vor der Verbindung, haben bei gleicher Verminderung des Volums dieselbe specifische Wärme; aber diese weicht dann von der der einfachen Bestandtheile ab.

In Betreff der bei der Verbrennung entwickelten Wärme *), so scheint Dulong darüber zahlreiche Versuche angestellt zu haben, welche er aufgezeichnet hat, nämlich über die Wärme, entwickelt bei der Verbrennung von

	Relative Zahlen für die Wärme im		
	Maxim.	Minim.	Mittelzhl.
1 Liter Wasserstoffgas 5 Versuche	3120	3075	3102.
1 Liter Kohlenwasserstoffgas (CH^4) 4 Versuche . .	9948	9317	9587.
1 Liter ölbildendes Gas (CH^2) 5 Versuche . . .	15576	15264	15338.
1 Liter Kohlenoxydgas 3 Versuche	3202	3069	3130.
Kohle, 1 Liter in Gasform entsprechend, 4 Versuche	8040	7540	7858.
Alkohol, 1 Liter in Gasform, 2 Versuche . . .	14441	14310	14375.
Terpenthinöl, 1 Liter in Gasform, 1 Versuch . .	70607.		
Äther, 1 Liter in Gasform, 2 Versuche	33968	32738	33254.
1 Liter Cyangas, 3 Versuche	12602	12080	12269.
1 Gramm Schwefel, 3 Versuche	2719	2452	2602.

*) Comptes rendus Sec. Sem. 1838. pag. 872.

Folgende einfache Körper entwickelten beim Verbrennen im Sauerstoffgas, für jedes Liter von verbrauchtem Sauerstoffgas, folgende Quantitäten von Wärme:

Eisen	2 Versuche	6281	6152	6216
Zinn	3 —	6790	6325	6508
Zinnoxydul	3 —	6611	6262	6405
Kupfer	3 —	3742	3503	3265
Kupferoxydul	1 —	3130	—	—
Antimon	5 —	5875	5348	5552
Zink	3 —	7753	7378	7577
Kobalt	1 —	5721	—	—
Nickel	1 —	5333	—	—

Diese Resultate haben wahrscheinlich nicht alle die Genauigkeit, welche Dulong ihnen zu geben gewünscht hat, aber sie schwanken wahrscheinlich um die richtigen Zahlen. Dulong's Aufzeichnungen enthalten nicht seine Ansicht über die allgemeineren Schlüsse, zu welchen sie führen können. Inzwischen veranlassen sie doch verschiedene Betrachtungen; die erste derselben ist die, dass nicht ein und dieselbe Quantität Sauerstoffgas, welche verzehrt wird, mit verschiedenen Körpern dieselbe Menge von Wärme hervorbringt. Dasselbe Volum Sauerstoffgas, welches eine Quantität Wärme giebt, die der Mittelzahl 6204 mit Wasserstoffgas entspricht, giebt mit Kohle so viel Wärme, die der Mittelzahl 7858, und mit Schwefel nur so viel Wärme, die der Zahl 2499,5 entspricht. Die Übersicht zeigt im Übrigen zwischen den Metallen Abweichungen. Die verschiedenen positiv und negativ elektrischen Relationen zwischen den Oxyden zeigen keinen bestimmten Einfluss. Zink giebt weniger Wärme als Kohle, und

Antimon fast eben so viel, wie Kobalt und Nickel. Dass der Verwandtschaftsgrad zwischen den brennbaren Körpern und Sauerstoff, bei der Temperatur in der die Verbrennung geschieht, auf die Hervorbringung einer grösseren Menge von Wärme Einfluss hat, ist deutlich zu ersehen, denn in dieser Tabelle zeigt sich, dass die Kohle am meisten giebt, dann Zink, Zinn, Eisen, Wasserstoff, Antimon, Kobalt, Nickel, Kupfer, Schwefel. Wenn aber die Wärmeentwickelung proportional damit ist, so kann, ohne Maass für die relativen Grade der Verwandtschaft, daraus nichts geschlossen werden. — Sie scheint dabei auszuweisen, dass die ungleichen elektrischen Gegensätze der brennbaren Körper gegen den Sauerstoff, nicht aus den ungleichen elektrischen Relationen ihrer Oxyde nach der Verbrennung gemessen werden können.

Dagegen zeigt sich bei Betrachtung der Wärme-Quantitäten, die entwickelt werden, wenn Kohlenoxydgas *), Zinnoxydul und Kupferoxydul verbrannt werden, dass das hinzugekommene zweite Atom Sauerstoff mit diesen dieselbe Quantität von Wärme entwickelt, wie das erste. Dieses Resultat hatte Dulong bereits mündlich im Gespräch über seine Versuche ausgesprochen.

Bei Vergleichung dieser Versuche ergiebt sich noch ein anderer merkwürdiger Umstand. Wenn es durch dieselben als bekannt anzunehmen ist, welche relative Wärmequantitäten von einem bestimmten Volum Wasserstoff und Kohlenstoff in

*) Dieses weicht jedoch sehr ab, denn die Wärmeentwickelung der Kohle würde nach Versuchen mit Kohlenoxydgas nur mit 6260 repräsentirt werden, was $\frac{1}{5}$ zu wenig ist.

Gasform entwickelt werden, und diese mit dem verglichen werden, was ein gleiches Volum von ihren Verbindungen unter sich entwickelt hat, so zeigen sich folgende Verhältnisse:

1 Volum (1 Liter) CH^4, welches aus 2 Volumen Wasserstoff und $\frac{1}{2}$ Volum Kohlenstoff ausgemacht wird, hat nach Mittelzahlen 9587 Wärme entwickelt, 2 Volumen Wasserstoff entwickeln 6204 und $\frac{1}{2}$ Volum Kohlenstoff 3929, zusammen also 10,133. Vergleicht man die Summe der Minimumzahlen der einfachen Gase, = 9806, mit dem Maximum des zusammengesetzten, = 9948, so ergiebt sich, dass die Abweichung ein Beobachtungsfehler sein kann, besonders da es fast unmöglich ist, dieses Gas absolut rein zu bekommen.

Ölbildendes Gas, welches 2 Volumen Wasserstoff und 1 Volum Kohlenstoff enthält, gab 14375 Wärme, die einfachen Gase desselben würden 14062 entwickelt haben.

1 Volum Alkohol hat 14375 Wärme entwickelt, es enthält 3 Volumen Wasserstoff, 1 Vol. Kohlengas und $\frac{1}{2}$ Vol. Sauerstoffgas. Wenn $\frac{1}{2}$ Volum Sauerstoff und 1 Vol. Wasserstoff einander sich wegnehmen, so wird der Rest eben so viel Wärme geben, wie ölbildendes Gas.

1 Volum Terpenthinöl besteht aus 8 Volumen Wasserstoff und 5 Vol. Kohlenstoff, die im Mittel zusammen 64106 Wärme entwickeln würden. Der Versuch gab 70607. Es ist leicht einzusehen, dass wenn man in Betracht zieht, wie schwierig es ist, genau 1 Liter Gas vom Öl anzuwenden, auch diese Bestimmung darlegen kann, dass die Bestandtheile in der Verbindung dieselbe Menge

von Wärme entwickeln, wie im unverbundenen Zustande.

Diese Ansichten weisen hinreichend aus, wie viele und wichtige Resultate aus dieser Untersuchung hervorgegangen sein würden, wenn sie Dulong hätte vollenden können.

Verbrennung von Sauerstoff und Salzbildern in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas.

Die im Jahresbericht 1836 S. 77 erwähnten, von Kemp angestellten Versuche, Sauerstoffgas, Chlorgas u. s. w. in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas oder Kohlenwasserstoffgas mit Flamme verbrennen zu lassen, sind von Hess *) mit denselben Resultaten wiederholt worden, die Kemp angegeben hat. Hess bemerkt, dass die Flamme von Sauerstoffgas in Wasserstoffgas immer grün sei. Aber diese Farbe sieht man auch nicht selten an der Wasserstoffgasflamme in atmosphärischer Luft. Waldie **) hat ebenfalls, wie es scheint, unbekannt mit Kemp's Versuchen, ähnliche Versuche angestellt und dabei ganz interessante Beschreibungen von den Formveränderungen der Flamme unter ungleichen Umständen geliefert.

Wirkung der Metallgewebe auf die Entzündung explodirender Gasgemische.

Bischof ***) hat über das Vermögen der Metallgewebe, die Fortsetzung der Explosion entzündlicher Gasgemische zu unterbrechen, aufklärende Untersuchungen angestellt. Das Resultat dieser Versuche lässt sich in Folgendem zusammenfassen:

Kein Netz von Metalldrähten hat das Vermögen, die Verbrennung von Knallgas zu unterbrechen, wenn dieses in einem schnelleren Strom von

*) Journ. für pract. Chemie XIII, 516.

**) Das. XV, 223.

***) Das. XIV, 129.

der angezündeten Seite nach der entgegengesetzten strömt. Ein $4\frac{1}{2}$ Zoll langer Bündel von Metalldrähten, der auf $\frac{1}{100}$ Quadratzoll Durchschnittsfläche 130 Drähte enthält, worin jeder offene Kanal zwischen den der Länge nach zusammengelegten Drähten nicht mehr als $\frac{8}{100000}$ Quadratzoll Durchschnitt hat, lässt einen solchen Strom durch sich hindurchgehen, wenn man aber die Anzahl der Drähte auf 140 vermehrt und die Fläche der Kanäle also von 8 auf $\frac{7}{100000}$ Quadratzoll vermindert, so kann die Explosion nicht hindurchgehen. In dem Knallgasgebläse wird die Sicherheit in dem Grade vermehrt, als der Drahtbündel der Öffnung, an welcher das Gas angezündet wird und brennt, näher liegt. Bischof zieht daraus den Schluss, dass Abkühlung nicht die wirkende Ursache der Unterbrechung der Explosion sei. Dieser Schluss scheint jedoch nicht recht klar aus den Versuchen zu folgen. Den Schluss der Arbeit machen verschiedene Betrachtungen über Davy's Sicherheitslampe aus; nach Bischof's Ansicht erfüllt dieselbe in den gewöhnlichen Fällen ihren Zweck, jedoch können Umstände eintreten, unter denen er verfehlt wird.

Ursache der ungleichen Farbe verschiedener Körper bei ungleichen Temperaturen.

Schönbein *) hat eine Erklärung von der Farbenveränderung versucht, welche gewisse Körper durch Temperaturwechsel erleiden, z. B. Quecksilberoxyd und salpetrigsaures Gas, die bei gewöhnlicher Temperatur roth sind, aber beim Erhitzen bis ins schwarze übergehen; Zinnoxyd und Zinkoxyd, die in höherer Temperatur gelb werden; gelbe Lösungen von Eisenoxydsalzen, die

*) Poggendorff's Annal. XLV. pag. 263.

dunkelroth werden; eine roth etwas cö
Kobaltlösung, welche blau wird u. s. w.
alle, wenn die Temperatur fällt, die früh
wieder erhalten. Schönbein hält es f
scheinlich, dass, da z. B. das Quecksilb
schwarz und die basischen Eisenoxydsalze
roth sind, bei dem Erhitzen des Que
oxyds Oxydul entstehe, welches den Saue
inniger Vermischung zurückhalte, bis er s
Erkalten mit dem Oxydul wieder zu Oxyd v
und dass bei den Eisenoxydsalzen ein b
Salz und freie Säure gebildet werde. U
Meinungen durch ein Factum zu unter
führt Schönbein folgenden Versuch an:
man in ein U förmiges Glasrohr eine
von Chlorkobalt, die in der Wärme bla
giesst, und den einen Schenkel erhitzt,
die Flüssigkeit darin blau wird, so entst
elektrischer Strom, der auf einen sehr e
lichen elektromagnetischen Condensator ben
wird, wenn man den Platindraht von dem
Ende des Condensators mit der blau gewor
und den anderen mit der noch rothen Flüs
in Verbindung setzt. Dieses findet statt m
sungen von sauren Eisenoxydsalzen und n
färbten Gemischen von salpetriger Säure
anderen Säuren, aber nicht mit einfar
auf gleiche Weise behandelten Lösungen.
Versuch ist interessant, erklärt er aber
was er erklären soll, nämlich warum subli
Chlorkobalt blau ist in der Wärme und ro
gewöhnlicher Lufttemperatur? weshalb Zin
und Zinnoxyd in der Wärme gelb und be
wöhnlicher Lufttemperatur weiss sind? w

durch Eisenoxyd dunkelgelb gefärbtes Glas
Erhitzen bis zur Undurchsichtigkeit braun-
wird? warum der Schwefel gelb und bei
er anderen Temperatur fast schwarzbraun ist?
w. Denn die Erklärung, dass bei einer
eren Temperatur neugebildete Verbindungs-
de, die bei einer niedrigeren Temperatur nicht
stiren, die Ursache seien, wird wenigstens
t noch nicht durch die Erfahrung unterstützt.
gt die geringste Unwahrscheinlichkeit darin,
gewisse Körper die Eigenthümlichkeit be-
en können, bei sehr verschiedenen Tempe-
uren alles oder kein Licht, oder Strahlen von
er Farbe bei einer Temperatur, und von einer
ern Farbe bei einer anderen Temperatur zu
ectiren oder durchzulassen? Es ist ja unmög-
zu erklären, warum ein Körper die Farbe
, die er besitzt. Versuche, auch das zu er-
ren, was gegenwärtig nicht erklärt werden
n, haben von jeher die Geschichte der Wis-
schaft mit tausenden von Ungereimtheiten er-
llt.

Versuch einer elektrochemischen Theorie.

L. Gmelin hat unter dem Titel "*Versuch
er elektrochemischen Theorie*" *) eine chemi-
he Theorie der hydroelektrischen Erscheinun-
aufgestellt. Das Chemische in dieser Theo-
ist folgendes: Es giebt 2 Elektricitäten,
Verwandtschaft zu einander haben und durch
en Vereinigung Wärme entsteht. Die wägba-
Körper besitzen Verwandtschaft sowohl unter
h, als auch zu den Elektricitäten. Ein jeder
nfache wägbare Körper enthält eine grosse Menge

*) Poggendorff's Annal. XLIV. pag. 1.

positiver und negativer Elektricität chemisch gebunden. Die sogenannten elektronegativen Körper, z. B. Sauerstoff und Salzbilder enthalten positive Elektricität in chemischer Verbindung, die elektropositiven dagegen negative Elektricität. Wenn sich elektropositive Körper mit elektronegativen verbinden, so geschieht dies durch die wechselseitigen Verwandtschaften sowohl der wägbaren Körper als auch der Elektricitäten, wobei z. B., wenn Sauerstoff und Wasserstoff sich verbinden, das Wasser aus den wägbaren Körpern und das Feuer aus den Elektricitäten entsteht.

Wenn sich Zink auf Kosten des Wassers oxydirt und Wasserstoff frei wird, so wechselt das Zink seine — E. gegen den Sauerstoff des Wassers, wobei denn das entwickelte Wasserstoffgas aus Wasserstoff und negativer Elektricität besteht. Wenn in dem hydroelektrischen Paare das Wasser zersetzt wird, auf die Weise, dass der Sauerstoff von dem Zink gebunden und der Wasserstoff auf dem Kupfer entwickelt wird, so kommt dieses davon her, dass die Verwandschaft des Zinks zum Sauerstoff alle Wasseratome in dem Abstande zwischen beiden Metallen auf die Weise wendet, dass der Sauerstoff an das Zink und der Wasserstoff an das Kupfer zu liegen kommt, nach folgendem Schema: *Z oh oh oh oh K*; die Folge davon ist, dass der durch die Oxydation des Zinks freigewordene Wasserstoff den Wasserstoff aus dem nächsten Wasseratom austreibt und dieses geht die ganze Reihe durch bis zum Kupfer, wo der Wasserstoff frei wird, und wenn das Zink durch die leitende Verbindung mit dem Kupfer die negative Elektricität zu diesem sendet, so be-

kommt der Wasserstoff sie da, und wird nun auf dem Kupfer in Freiheit gesetzt. Der Verfasser dieser Theorie hat vergessen, die Ursache anzugeben, warum der bei dem Zink freigewordene Wasserstoff den Sauerstoff von einer andern Portion Wasser aufnimmt und den Wasserstoff von diesem frei macht, welcher in seiner Reihe neues Wasser zersetzt, bis der letzte nur auf das Kupfer mit — E. stösst und weggeht. Dieses kann aus der chemischen Verwandtschaft nicht erklärt werden. Nichts geschieht ohne Ursache, wir müssen wissen, warum sich die Wasserstoffatome auf diese Weise einander austreiben. Man sieht leicht ein, dass es, wenn die als Lockspeise zum Kupfer geschickte — E. einen Antheil daran hat, mit der ganzen Theorie, die zuletzt auf rein chemischer Verwandtschaft ruht, ein Ende hat. Wir haben ausserdem 2 Elektricitäten, aber in dieser Erklärung der Zersetzung des Wassers durch das hydroelektrische Paar spielt nur die negative eine Rolle. Nachdem nun dieses vor sich gegangen ist, liegen die Wasseratome unrichtig, mit dem Wasserstoff gegen das Zink und mit dem Sauerstoff gegen das Kupfer, sie müssen darum eine halbe Umdrehung machen, wobei die Sauerstoff- und die Wasserstoffatome "grosse Chaîne mit einander machen, wie in einer Française" (dies ist des Verfassers eigne Vergleichung), indem die Wasserstoffatome in einer wellenförmigen Linie zu dem Kupfer und die Sauerstoffatome in einer ähnlichen Linie zu dem Zink wandern. Ich setze die weitere Entwickelung der auf eine solche Basis gegründeten Theorie nicht fort, die durch die Versuche, welche die Theorie der sogenannten Con-

tacts-Elektricität begründen, im Fall diese, wie bis jetzt alles anzudeuten scheint, das Übergewicht behält, durchaus unhaltbar ist. Möge der ausgezeichnete Verfasser mir erlauben, mich so unumwunden über seine Speculation auszusprechen.

Gesetz für fixe elektrolytische Actionen.

Der von Faraday entdeckte Umstand, dass ein und derselbe elektrische Strom (oder der Grösse nach gleiche elektrische Ströme), welcher ungleich zusammengesetzte Körper zersetzt, stets eine gleiche Anzahl von Atomen von Wasserstoff, Blei, u. s. w., aus Wasser, Chlorblei, u. s. w., abscheidet (vergl. Jahresb. 1836 S. 36, und die Anmerkungen, die ich in Betreff der Ableitung eines allgemeinen Gesetzes aus den bis dahin bekannt gewordenen wenigen Thatsachen, deren Anzahl sich später nicht mehr vergrössert hat, angeführt habe), ist als ein allgemein gültiges Gesetz betrachtet und das Gesetz für fixe elektrolytische Actionen genannt worden. Einige von denen, welche die chemische Wirkung als das *Primum movens* bei den hydroelektrischen Erscheinungen betrachten, haben davon einen Beweis gegen die Contacts-Theorie hergenommen, indem sie behaupten, dass es nicht auch für elektrische Ströme gelten würde, die unter andern Umständen erregt werden. Dadurch veranlasst, hat Poggendorff*) das Verhalten mit den magnetoelektrischen Strömen untersucht und gefunden, dass es auch da stattfindet, gleichwie in den hyroelektrischen, und er zieht daraus den Schluss, "dass das Gesetz für fixe elektrolytische Actionen nicht ausschliess-

*) Poggendorff's Annal. XLIV. pag. 643.

lich von den hydroelektrischen Strömen befolgt wird, und dass dem zufolge dieses Gesetz, wie wichtig es auch im Übrigen sein mag, ohne Bedeutung bei Entscheidung der Frage über die Erregung der hydroelektrischen Erscheinungen sei.

Specifisches Gewicht verschiedener fester und flüssiger Körper in Gasform.

Bineau[1]) hat das specif. Gewicht verschiedener Körper in Gasform untersucht. Diese specif. Gewichte sind theils durch Versuche nach Dumas's Methode, theils durch Rechnung nach anderen Versuchen bestimmt worden. Folgende sind die Resultate:

	Gefunden	Berechnet	Condensirt
Wasserhaltige Ameisensäure [2])	1,50	1,593	von 5 einfachen Vol. zu 2.
Selenwasserstoffgas [3])	—	2,795	— 3 — — — 2.
Tellurwasserstoffgas	—	4,489	— 3 — — — 3.
Festes Chlorcyan [4])	6,35	6,3897	— 9 — — — 2.
Bromcyan [5])	—	3,607	— 3 — — — 2.

1) Annal. de Ch. et Phys. LXVIII, 416.

2) 1 Volum Ameisensäuregas und 1 Volum Wassergas, verbunden zu 2 Vol. wasserhaltiger Ameisensäure.

3) Bei diesem und dem folgenden ist nur durch den Versuch bestimmt, dass ihr Volum mit dem des Wasserstoffs gleich ist. Das Übrige ist aus dem Atomgewicht des Selens und des Tellurs berechnet.

4) Die Condensation dieses Gases ist merkwürdig, denn es enthält, wenn anders die Wägung richtig ist, auf jedes Volum $1\frac{1}{2}$ Vol. Cyangas und $1\frac{1}{2}$ Vol. Chlorgas. Das hiermit isomerische gasförmige Chlorcyan hat nur $\frac{1}{3}$ so grosses specif. Gewicht, und besteht aus $\frac{1}{2}$ Vol. Cyangas und $\frac{1}{2}$ Vol. Chlorgas, oder aus 1 Vol. von jedem ohne Verdichtung.

5) Bineau bemerkt, dass es bei + 15° nicht in Gas verwandelt werden könne, sondern über + 40° dazu bedürfe. Das specif. Gewicht ist aus dem Versuche berechnet, dass das Gas bei dem Verbrennen ein dem seinigen gleiches Volum Kohlensäuregas liefert und also sein halbes Volum Kohlenstoff in Gasform enthält.

	Gefunden	Berechnet	Condensirt
Chromsuperchlorid und Chromsäure [1])	5,5	5,480	von 15 einfachen Vol. zu 6.
Phosphorwasserstoff mit Jodwasserstoff [2])	—	2,769	— 6 — — — 4.
Phosphorwasserstoff mit Bromwasserstoff	—	1,906	— 6 — — — 4.
Wasserfreies kohlensaures Ammoniak [3])	—	0,902	— 11 — — — 6.
Ammonium-Sulfhydrat [4])	—	0,884	— 14 — — — 8.
Ammonium-Tellurhydrat [5])	—	1,324	— 14 — — — 8.
Salmiak	0,89	0,92	— 12 — — — 8.

Metalloïde, ihre Oxyde und Säuren. Schwefelphosphor.

Levol [5]) hat den flüssigen Schwefelphosphor untersucht und es wahrscheinlich gemacht, dass er seine flüssige Eigenschaft einer Portion von eingemischtem Wasserstoffbisulfuret verdankt, worin der Schwefelphosphor sich aufgelöst befindet; denn ein solcher flüssiger Schwefelphosphor entsteht aus einem festen, wenn man in das Wasser, worin er verwahrt wird, einen Strom von Schwefelwasserstoffgas leitet. Die Bildung dieses Körpers

1) Wir kommen darauf weiter unten wieder zurück.

2) Es besteht aus gleichen Volumen von beiden ohne Condensation; so wie auch das folgende. Bineau behauptet, dass es eine entsprechende Verbindung mit Salzsäure gebe, die aber gasförmig und deshalb der Beobachtung entgangen sei. Beweise für die Richtigkeit dieser Vermuthung hat er nicht angegeben.

3) Es wurde aus dem Volum Kohlensäuregas und Ammoniakgas berechnet, die von einem bestimmten Volum des Gases von dem Salze erhalten wurden. Es besteht aus 1 Volum Kohlensäure und 2 Vol. Ammoniak ohne Condensation.

4) Es wird aus gleichen Volumen Ammoniakgas und Schwefelwasserstoffgas ohne Condensation gebildet.

5) Ann. de Chimie et de Phys. LXVII. pag. 332.

ist ausserdem aus der beständigen Oxydation des Phosphors in Wasser leicht erklärlich. Aus dem Wasser geht beim Erhitzen bis zu + 80° ein wenig Wasserstoff weg, worauf die Verbindung erstarrt, aber wieder flüssig wird, wenn sie unter dem Wasser gerieben wird. Auch der flüssige Schwefelwasserstoff macht den festen Schwefelphosphor flüssig, wenn man ihn damit mischt. Eine leichte und entscheidende Probe war, dass dem Wasser, worin der flüssige Schwefelphosphor aufbewahrt wurde, ein wenig Alkali zugesetzt wurde, welches bekanntlich den Schwefelwasserstoff sogleich aus dem flüssigen Schwefelwasserstoff auszieht, wodurch er augenblicklich erstarrte. Levol's Untersuchung deutet auf die Ursache, warum man bei der Bestimmung der Proportionen, nach welchen der flüssige Schwefelphosphor zusammengesetzt ist, so ungleiche Resultate erhalten hat.

Krystallisirter Chlorschwefel.

Millon*) giebt an, dass wenn man in Chlorschwefel, nachdem er mit Chlor bereits gesättigt zu sein scheint, noch lange das letztere einzuleiten fortfährt, eine krystallisirte Verbindung von Chlor mit Schwefel anschiesse, die mehr Chlor enthalte. Sie riecht stark nach Chlorschwefel, ist flüssig, und verdunstet unter Bildung weisser Dämpfe. Im Wasser bewirkt sie das Geräusch wie ein eingetauchtes glühendes Eisen, sie wird aufgelöst und lässt dabei sehr wenig Schwefel zurück. Es ist zu bedauern, dass Millon nicht untersucht hat, welche von den Säuren des Schwefels dabei in dem Wasser gebildelt wird. Vom

*) Comptes rendus 1. Sem. 1838. pag. 207.

Chlorschwefel im Minimo wird sie aufgelöst mit rother Farbe.

Verbindungen von Schwefelsäure mit Schwefelchlorid im Maximo.

Regnault *) hat gefunden, dass, wenn ein Gemisch von ölbildendem Gas und schwefligsaurem Gas in Chlorgas geleitet wird, sich Elaylchlorür bildet und eine Verbindung von schwefliger Säure mit Chlor, deren Zusammensetzung = $\ddot{S}$Cl ist, und welche er auf den Grund, dass darin ein Atom Sauerstoff durch ein Aequivalent Chlor ersetzt sei, Acide chlorosulfurique nennt. Im Wasser löst sie sich zu einem Gemisch von Salzsäure und Schwefelsäure auf.

Aus schwefliger Säure und Chlorgas, ohne ölbildendes Gas, konnte sie nicht hervorgebracht werden, weder direct, noch unter dem unmittelbaren Einfluss des Sonnenlichts **), auch nicht durch katalytische Einwirkung von erhitztem Glaspulver oder Platinschwamm. Die Vorschrift zur Bereitung des gemischten Gases ist, dass man 1 Theil möglichst concentrirten Alkohols mit 6 Th. Schwefelsäure von 1,85 specif. Gew. vermischt. Dann bildet sich, besonders gegen das Ende, neben dem ölbildenden Gase schwefligsaures Gas,

---

*) Comptes rendus 2. Sem. pag. 895, und ausführlich in Ann. de Ch. et de Phys. LXIX. pag. 170.

**) Zufolge einer späteren Angabe von R. soll sie jedoch entstehen, wenn man ein Gemisch der beiden wasserfreien Gase in sehr durchsichtigen Flaschen 3 Wochen lang vom Morgen bis zum Abend von der Sonne bestrahlen lässt. Die Ursache des angegebenen negativen Resultats lag darin, dass er die Langsamkeit der Operation nicht ahnete. Ich darf also hoffen, über die noch nicht beschriebenen Eigenschaften dieses neuen Körpers in isolirtem Zustande in Zukunft berichten zu können.

und in demselben Verhältniss wird auch das mit dem Chlorgas condensirte Product reicher an der neuen Verbindung, die also von Anfang bis zu Ende von verschiedener Mischung ist.

Das gemischte Product ist ein höchst leichtflüssiges Liquidum, von stechendem und erstickendem Geruch, worin der des Chlors vorherrscht, wenn dieses im Überschuss vorhanden war, im umgekehrten Fall herrscht der der schwefligen Säure vor. Die beiden Verbindungen, nämlich Elaylchlorür und der neue Körper, konnten nicht richtig von einander geschieden werden, weil sie beinahe gleich flüchtig sind; der neue Körper kocht nämlich bei +75° und in seinem Gas verdunsten die Dämpfe des Chlorürs in Menge, und die Schwefelsäure-Verbindung wird durch alle Reagentien, durch Wasser, Weinalkohol, Holzalkohol und Äther, zersetzt. Mit Wasser entstehen Schwefelsäure und Salzsäure, mit Weinalkohol, worin jeder eingebrachte Tropfen ein Brausen veranlasst, wie ein glühendes Eisen, entstehen zweifach schwefelsaures Aethyloxyd, wahrscheinlich ein wenig Aethylchlorür und viel Salzsäure, von Holzalkohol zweifach schwefelsaures Methyloxyd und Salzsäure. Äther wirkt langsam darauf, und gasförmiges Methyloxyd gar nicht. Das Gemisch kann über wasserfreie alkalische Erden unverändert abdestillirt werden, aber sie werden glühend, wenn man sie in das Gas davon wirft.

Wasser allein, oder mit kaustischem Kali versetzt, scheidet das Elaylchlorür ab, und löst den neuen Körper zu einem Gemisch von Schwefelsäure und Salzsäure auf, durch deren Bestimmung den relativen Quantitäten nach die Zusammen-

setzung der neuen Verbindung genügend ausgemittelt werden konnte.

Es ist klar, dass dieser Körper zu derselben Klasse von Verbindungen gehört, wie die gemeinschaftlichen Verbindungen des Chroms, Wolframs, Molybdäns, Benzoyls, der Kohle u. s. w. mit Sauerstoff und Chlor, und dass er absolut dieselbe Verbindungsformel, wie diese, hat, nämlich $S\mathrm{Cl}^5 + 2\ddot{S}$. Regnault fand sein specif. Gewicht in Gasform = 4,703. Dieser Versuch wurde so angestellt, dass er 0,823 Gr. von der gemischten Flüssigkeit, die 0,239 Elaylchlorür und 0,584 von der neuen Verbindung enthielt, nach Gay-Lussac's Methode in Gas verwandelte, worauf das Volum des Gases bei + 96°,5 und 0",760 Druck 215 Kubikcentimeter betrug. Wird nun das bekannte Gewicht und Volum des Elaylgases abgezogen, so bekommt man das der neuen Verbindung. Die Bestimmung der Quantität des Elaylchlorürs geschah durch einen Verbrennungsversuch mit Kupferoxyd, wobei der Gehalt an Wasserstoff und Kohlenstoff die Menge des Elayls auswies, die durch das Gewicht des Elaylchlorürs, welches durch eine Lösung von Kali in Wasser abgeschieden, controlirt wurde.

1 Volum schweflige Säure	$\frac{1}{2}$ Vol. Schwefel	=	1,1090
	1 Vol. Sauerstoff	=	1,1026
1 Volum Chlorgas	— — —	=	2,4405
			4,6521

In Rücksicht auf die relativen Volumina von Säure und Superchlorid, woraus die Verbindung besteht, lässt sich voraussehen, dass sie aus gleichen Volumen von jedem bestehe, denn die Schwefelsäure, welche in Gasform aus 1 Vol.

Schwefel und 3 Vol. Sauerstoff, verdichtet zu 2 Vol., besteht, hat in Gasform ein specif. Gewicht von 2,7629, und wenn das Chlorür dieselben Gesetze für die Verdichtung in Volumen befolgt, wie der Sauerstoff, wovon wir in den specif. Gewichten vom Arseniksuperchlorür, Chlorbor und Chlortitan Beweise haben, so besteht das Schwefelsuperchlorid aus:

1 Vol. Schwefelgas	=	2,2180
6 Vol. Chlorgas	=	14,6430

Condensirt zu 4 Vol. Superchlorid $= \frac{16,8610}{4} = 4,21525$.

Man hat dann:

2 Vol. Schwefelsäure	=	5,5258
2 Vol. Superchlorid	=	8,4305

Condensirt zu 3 Volumen — $= \frac{13,9563}{3} = 4,6521$.

Ganz dasselbe scheint der Fall zu sein mit dem Gas vom Chromsuperchlorid, welches nach Walter's*) Versuchen 5,9 und nach Bineau's**) Versuchen 5,5 wiegt. Aus $\frac{1}{2}$ Vol. Chrom, 1 Vol. Sauerstoffgas und 1 Vol. Chlorgas, die sich, wie wir es bei der Schwefelverbindung gesehen haben, zu 1 Vol. verdichtet haben, berechnet, wiegt es 5,48.

Eine analoge Verbindung ist schon einige Zeit vor der obigen von H. Rose***) entdeckt worden. Diese Verbindung besteht jedoch aus $SCl^3 + 5\dot{\dot{S}}$. Wenn man den Chlorschwefel im Minimo SCl, sich bei einer Temperatur unter 0° mit den Dämpfen von wasserfreier Schwefelsäure sättigen lässt, so absorbirt 1 Atom Chlorschwefel $2\frac{1}{2}$ Atome

*) Poggendorff's Annal. XLIII. pag. 159.

**) Ann. de Ch. et de Phys. LXVIII. pag. 427.

***) Poggendorff's Annal. XLIV. pag. 291.

Schwefelsäure, was von letzterer mehr hinzukommt, setzt sich in krystallinischer Form wieder ab. Der Chlorschwefel bekommt anfangs eine bräunliche Farbe, wird aber nachher wieder gelb.

Wie diese Verbindung betrachtet werden muss, ist schwierig zu entscheiden. Wahrscheinlich ist sie nur eine gesättigte Auflösung von wasserfreier Schwefelsäure in Chlorschwefel. Steigt die Temperatur einige Grade über 0°, so beginnt eine chemische Einwirkung zwischen den Bestandtheilen, wobei sich der Schwefel zu schwefliger Säure oxydirt, die gasförmig weggeht, und dies geschieht bei + 10° schon mit einer Heftigkeit, die dem Kochen gleicht. Dabei geht kein anderes flüchtiges Product fort. Erhitzt man nach Beendigung dieser Gasentwickelung die Flüssigkeit, bis alle schweflige Säure abgeschieden worden ist, so kann die Temperatur darauf bis zu + 145° erhöht werden, ohne dass sich die Masse verändert; dann aber kommt sie ins Kochen, und behält diesen Siedepunkt, während bis auf den letzten Tropfen unverändert ein ölartiger Körper übergeht, der im Ansehen der concentrirten Schwefelsäure gleicht.

Enthielt die Verbindung Chlorschwefel, der nicht völlig mit wasserfreier Schwefelsäure gesättigt worden war, so destillirt dieser, nachdem die schweflige Säure weggegangen ist, schon bei + 40° ab. Enthielt dagegen die Verbindung überschüssige Schwefelsäure, so geht diese statt dessen weg, aber sie ist nicht eher völlig abgeschieden, als bis die Masse ungefähr eine Temperatur von + 100° bekommen hat, und mit der Schwefelsäure geht eine Portion von der neugebildeten

Verbindung über, die damit vielleicht chemisch verbunden ist.

Das Destillat bei + 145° ist eine dickflüssige, ölartige Flüssigkeit, die in der Luft raucht, wiewohl schwächer, als wasserfreie Schwefelsäure; sie besitzt einen eigenthümlichen Geruch, der nichts von dem der schwefligen Säure hat. Bei + 16° ist ihr specif. Gew. = 1,818. Von Wasser wird sie vollkommen aufgelöst, wiewohl etwas langsam, und das Wasser enthält dann nichts anderes, als Salzsäure und wasserhaltige Schwefelsäure. Sie absorbirt Ammoniakgas, unter starker Erhitzung, verwandelt sich damit in eine trockne, weisse Masse, die sich in Wasser auflöst, welches dann auf 1 Atom Chlorammonium 2 Atome wasserfreies schwefelsaures Ammoniak aufgelöst enthält, (dieses von H. Rose entdeckte neue Salz wurde schon im Jahrsb. 1836, S. 163 angeführt) und daher mit Silbersalzen, aber nicht mit Strontiansalzen, einen Niederschlag giebt.

Zufolge der Analyse enthält der neue Körper:

	Gefunden		Atome	Berechnet
Chlor . .	31,78	31,22	6	32,91
Schwefel	30,27	30,42	6	29,91
Sauerstoff	37,95	38,36	15	37,18.

$= SCl^3 + 5SO^3$. Diese Zusammensetzung ist wichtig für die Bestimmung des Gesichtspunktes, aus welchem diese Verbindungen von Oxyden mit Chloriden betrachtet werden müssen. Allerdings kann die Frage schon als gelöst betrachtet werden durch die Existenz der Verbindungen der basischen Chlormetalle mit Oxyden in mehreren Verhältnissen, so wie der der Chromverbindung mit Chlor und Sauerstoff durch die Substitution

des Chromsuperchlorids mittelst Chlorverbindungen von Kalium, Natrium, Ammonium u. s. w. Aber nach der französischen Substitutionstheorie betrachtet man mehrere dieser Verbindungen als eine Art eigenthümlicher Säuren, in welchen 1 Atom Sauerstoff durch 1 Äquivalent Chlor ersetzt worden ist. Dies kann nicht mit mehr als mit einer Verbindung zwischen Oxyden und Chloriden stattfinden. Giebt es mehrere, so beweisen sie, dass die Ansicht nicht die Probe besteht. Also wenn 1 Atom SCl^5 mit 2 und mit 5 Atomen $\dddot{S}$ (und sicher lernen wir in Zukunft noch mehrere kennen) verbunden werden kann, so ist die Frage auch für den Schwefel entschieden.

Rose fand das specif. Gewicht des neuen Körpers in Gasform bei 5 Versuchen *) = 4,44; 4,585; 4,465; 4,329; 4,586; wovon die Mittelzahl = 4,481 ist. Er besteht aus:

5 Volumen Schwefelsäure	=	13,8125
2 Vol. Schwefelsuperchlorid	=	8,4305
Condensirt zu 5 Volumen	=	$\frac{22,2430}{5}$ = 4,4486.

Der Versuch ist der Theorie so nahe gekommen, als man erwarten kann. Er zeigt, dass das Volumen dieser Verbindung gleich gross ist mit dem Volumen der darin enthaltenen Schwefelsäure, während dagegen die, welche 2 Atome Schwefelsäure enthält, $1\frac{1}{2}$ Mal das Volum der Schwefelsäure hat.

Verbindungen von wasserfreier Schwefelsäure mit elektronegativen Chloriden.

Rose hat ferner gefunden, dass wasserfreie Schwefelsäure sich mit Chlorphosphor, Chlorselen und Chlorzinn verbindet, und dass diese Veranlassung zur Bildung anderer Verbindungen geben.

*) Privatim mitgetheilte Angabe.

Wird Phosphorsuperchlorür den Dämpfen von wasserfreier Schwefelsäure ausgesetzt, so löst es sehr viel Schwefelsäure auf und bildet damit eine flüssige Verbindung, aus der sich der Überschuss von Säure in fester Form absetzt. Wird diese flüssige Verbindung destillirt, so giebt sie schwefligsaures Gas, aber weit weniger als die vorhin beschriebene, und darauf kommt ungefähr bei + 50° wasserfreie Schwefelsäure, die bei dieser Temperatur sich zu entwickeln lange fortfährt, so dass man am besten verfährt, wenn man sie einen ganzen Tag in einer Temperatur von + 50° verweilen lässt, um den Überschuss von Schwefelsäure davon zu entfernen. Darauf wird die Temperatur erhöht, bei + 137° kommt sie ins Kochen, aber der Kochpunkt steigt beständig und kann sich am Ende auf + 160° oder + 165° erhöhen. Das, was nicht überdestillirt, hat eine ungleiche Beschaffenheit, je nachdem die Destillation lange fortgesetzt worden war. Es bildet entweder ein syrupdickes Liquidum oder einen trocknen Firniss, die jedoch sowohl Schwefel als auch Phosphor, Chlor und Sauerstoff, aber in ungleichen Verhältnissen, enthalten. Die Ursache davon ist, dass diese Verbindungen auf schwachen Verwandtschaften beruhen und sich daher leicht in variirenden Verhältnissen hervorbringen lassen.

Das Destillat gleicht im Ansehen der eben beschriebenen Verbindung. Es löst sich viel schneller im Wasser, und die Flüssigkeit enthält Salzsäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure, aber niemals phosphorige Säure, ein Beweis, dass das Phosphorsuperchlorür darin vollkommen in Superchlorid, PCl^5, verwandelt worden ist. Die Phos-

phorsäure darin giebt, nach Ausfällung de
mit Silbersalz und Neutralisation der Flü
einen gelben Niederschlag mit Silbersal
rend dagegen der nach der Destillation
bleibende firnissähnliche Körper einen
Niederschlag damit giebt und also «Phospl
enthält.

Bei der Analyse variirte das Resulta
der Chlorgehalt z. B. war in 5 Versuchen
49,51; 58,91; 52,09; 51,36. Bei der Zus
stellung der Resultate zeigte es sich, d
Verbindung auf keinen Fall als eine Verl
von PCl^5 mit einer gewissen Anzahl von
wasserfreier Schwefelsäure betrachtet werde
weil bei der Voraussetzung einer so besch
Zusammensetzung die Analyse stets gross
luste gegeben hätte. Dagegen stimmt das
tat mit der Idee überein, dass $SCl^5 + 5S$
ner analogen Verbindung von Phospho
chlorid mit Phosphorsäure, aber in varii
Verhältnissen, darin verbunden gewesen se
weder zu $PCl^5 + 2PO^5$ oder in den meist
len zu 1 Atom von jedem.

Zwischen den Verbindungen des Sch
und Phosphors zeigte sich kein bestimmtes
verhältniss, welches sich durch die Erhöhu
Siedepunktes bei der Destillation beständi
änderte.

Werden Selensuperchlorür, $SeCl^5$, und
serfreie Schwefelsäure in einem trocknen G
fäss zusammengebracht, so verbinden sie sich
sogleich, verschliesst man aber das Gefäss
lässt es einige Zeit stehen, so entsteht eine
sige Verbindung mit dem Superchlorür, un

Überschuss der Schwefelsäure behält seine feste Form. Man bekommt einen Syrup, der beim Erhitzen in einem Destillationsgefäss zuerst wasserfreie Schwefelsäure giebt und dann überdestillirt, einen rothgelben Dampf bildend, der sich zu einem farblosen, zähen Syrup verdichtet, welcher am Ende erstarrt und dann wie Wachs aussieht. Es wird ein wenig Chlorgas frei, aber keine schweflige Säure gebildet. In der Luft wird dieser Körper feucht und riecht dann nach Salzsäure. In Wasser löst er sich schnell und leicht, und das Wasser enthält Salzsäure, selenige Säure und Schwefelsäure. Zuweilen wird die Flüssigkeit röthlich von ein wenig aufgeschlämmten Selen. Diese Verbindung scheint auf einer stabileren Verwandtschaft zu beruhen. Die Analysen geben:

	Gefunden		Berechnet
Schwefel	13,08	12,71	13,09
Chlor	37,69	36,10	38,40
Selenige Säure (als Verlust)	49,23	51,19	48,51.

Die Rechnung ist nach der Formel $2(\mathrm{S}\overline{\mathrm{Cl}}^3 + 5\dddot{\mathrm{S}})$ $+ 5(\mathrm{Se}\overline{\mathrm{Cl}}^2 + \ddot{\mathrm{S}}\mathrm{e})$ gemacht. Sie setzt 26,82 Procent Selen voraus, in einem Versuche wurden 25,27 gefunden. Die Verbindung wird gebildet aus 10 Atomen Selensuperchlorür und 16 Atomen Schwefelsäure, wobei 4 Doppelatome Chlor und 4 Atome schweflige Säure ausgetrieben werden.

Lässt man von wasserfreiem Zinnchlorid, $\mathrm{Sn}\overline{\mathrm{Cl}}^2$, die Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure absorbiren, so erstarrt es allmälig zu einer durchsichtigen krystallinischen Masse. Der Überschuss von Schwefelsäure setzt sich auf den Seiten des Gefässes ab. Wird diese Masse destillirt, so geht

ein dicker, zäher Syrup über, der in der Vorlage zu einer weissen spröden Masse erstarrt. Man bekommt ein weisses mehlförmiges Sublimat in dem Halse der Retorte, und es bleibt mehr als die Hälfte von einer weissen, ungeschmolzenen Masse zurück, die, so lange sie heiss ist, wie Zinnoxyd eine gelbe Farbe hat; sie besteht aus basisch schwefelsaurem Zinnoxyd und basischem Zinnchlorid. Wasser wird von dem Destillat getrübt, die Trübung ist Zinnoxyd, vermischt mit feinen Tropfen von $S\mathrm{Cl}^3 + 5\ddot{S}$, welches sich langsam auflöst. Die Lösung enthält Salzsäure, Zinnchlorid und Schwefelsäure. Die Verbindung wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Berechnet
Schwefel	17,18	17,00
Chlor	33,96	33,66
Zinn	25,07	24,50
Sauerstoff (als Verlust)	23,79	24,84.

Die Rechnung ist nach der Formel $5\,(S\mathrm{Cl}^3 + 5\ddot{S}) + 6\,(Sn\mathrm{Cl}^2 + \dot{Sn})$ gemacht. 5 Atome von dem einen und 6 Atome von dem andern haben nicht grosse Wahrscheinlichkeit für sich, und dürften wohl einen Überschuss von dem einen oder andern voraussetzen, da auch Rose anführt, dass er diese Verbindung nicht immer von gleicher Zusammensetzung erhalten habe.

Mit Brom glückte es nicht, etwas Entsprechendes hervorzubringen.

Amide von schwefliger Säure und Kohlenoxyd.

Regnault*) hat angegeben, dass wenn man die Verbindung von $S\mathrm{Cl}^3 + 2\ddot{S}$ mit Ammoniakgas

*) Comptes rendus 2 Sem. 1839. pag. 895. Annal. de Ch. et de Phys. LXIX. pag. 176.

…tigt, sie zersetzt werde, und Chlorammonium …stehe zugleich mit einem anderen Körper, der …s $NH^2 + \dot{S}$ besteht, und welchen er *Sulfamid* …nt, der aber *Sulfite d'amide* heissen müsste. Die …t der Trennung von dem Chlorammonium ist …ht recht absolut. Man löst ihn in möglichst …nigem Wasser, fällt den Salmiak durch Platin…lorid, von dem man aber einen Überschuss ver…iden muss, verdunstet im luftleeren Raum, zieht … Sulfamid mit Alkohol aus und verdunstet wie… im luftleeren Raum. Die Analyse für die ele…ntaren Bestandtheile ist mit dem Gemisch von …den gemacht, worauf die Bestandtheile des Sal…iaks abgerechnet wurden. Sie gab:

	Gefunden	Atome	Berechnet
…asserstoff	6,16	12	5,88
…ickstoff	27,92	4	27,81
…lor	34,78	2	34,77
…hweflige Säure . .	31,82	1	31,54

Von . . . . $12H + 4N + 2Cl + \dot{S}$
Gehen ab . $8H + 2N + 2Cl$

Übrig bleiben $4H + 2N + \dot{S}$
…$NH^2 + \dot{S}$.

…Es ist ein weisser, pulverförmiger Körper, … an der Luft zerfliesst und leicht von Alkohol …d Wasser gelöst wird. Die Lösung in Wasser …t weder Baryt- noch Platinsalze, und sie kann …nate lang mit Chlorbarium vermischt stehen, …e dass sie sich trübt. Wird sie aber dann … Salzsäure gemischt und gekocht, so fällt all…lig schwefelsaure Baryterde nieder. Alkalien …rden davon äusserst schwierig, auch durch

fortgesetztes Kochen, in ein schwefelsaures Salz, mit einem Chlorür vermischt, verwandelt.

Regnault hat ferner gefunden, dass, bei der Sättigung von Chlorkohlenoxyd ($\dot{C} + CCl^2$) mit Ammoniakgas, Chlorammonium entsteht und ein Amid von $NH^2 + \dot{C}$, welches also halb so viel Kohlenoxyd enthält, als das Oxamid. Es hat dieselbe procentische Zusammensetzung wie der Harnstoff, aber ganz andere Eigenschaften. Es zerfliesst nicht, ist leichtlöslich in Wasser, fällt die Barytsalze nicht, wird aber von stärkeren Säuren zersetzt in Kohlensäure und Ammoniak. Verdünnte Essigsäure hat dagegen keine Wirkung darauf. Es glückte ihm nicht, dasselbe von dem zugleich gebildeten Salmiak zu isoliren. Dieser Körper ist es, welcher in Dumas's Urethan mit kohlensaurem Aethyloxyd verbunden enthalten ist.

Chlor-, Brom- und Jodstickstoff als Amide angenommen.

Millon*) hat eine Arbeit über die Verbindungen des Stickstoffs mit Chlor, Brom, Jod und Cyan publicirt, die, wenn davon auch nicht gesagt werden kann: *omne tulit punctum*, doch Aufmerksamkeit verdient.

Wird Chlorstickstoff mit einer Lösung von Bromkalium übergossen und damit in gelinder Wärme erhalten, so wechseln beide ihre Bestandtheile, die Farbe des Chlorstickstoffs wird allmälig dunkler, zuletzt schwarzbraun, worauf er sich nicht weiter verändert. Die Flüssigkeit enthält dann Chlorkalium, und das ölartige Liquidum ist Bromstickstoff, welcher allmälig auf dieselbe Weise zersetzt wird, wie der Chlorstickstoff, und gleiche detonirende Eigenschaft besitzt. Er ist ölartig,

*) Ann. de Ch. et de Phys. LXIX. pag. 75.

schwer, sehr flüchtig, von stinkendem Geruch und reizt stark die Augen.

Behandelt man den Chlorstickstoff mit einer mässig concentrirten Lösung von Cyankalium, so wird er blasser, es entwickelt sich ein Gas, am Ende mit hörbarem Brausen, welches in dem leeren Raum des Gefässes einen Rauch bildet, der bald das Gefäss anfüllt und darauf in der Luft herum niederfällt. Ein diesem Rauch genähertes Stück Phosphor entzündet sich, durch seine Eigenschaft, bei der Berührung mit dieser Art von Verbindungen zu detoniren. Wenn ein Stück Phosphor in die Oberfläche der Flüssigkeit gehalten wurde, so dass es von zerplatzenden Gasblasen berührt wurde, so entzündeten sich diese mit Knall, wobei sich auch der auf dem Boden der Flüssigkeit liegende Chlorstickstoff entzündete, so dass das Gefäss mit gewaltsamer Explosion zertrümmert wurde. Es sieht also aus, als existire eine diesen Verbindungen entsprechende Cyanverbindung. Zu isoliren war sie jedoch nicht, und die Frage wird darauf reducirt, dass die beobachteten Thatsachen vielleicht von Chlorstickstoff herrühren, der in dem durch die Zersetzung des Cyans entwickelten Stickgas verdunstet war.

Cyankalium löst den Jodstickstoff zu einer farblosen Flüssigkeit auf. Nach dem Verdunsten im luftleeren Raum bekommt man eine zerfliessliche Salzmasse. Im Anfange der Einwirkung des Cyankaliums erkennt man einen Geruch von Formylsuperjodid; vermuthlich wird Ameisensäure und Jodammonium gebildet.

Millon hat über diese Verbindungen der Salzbilder mit Stickstoff die Vermuthung geäu-

ssert, dass sie Amide seien. Er hat angeführt, dass wenn man 1½ oder 2 Grammen gut bereitetem und gewaschenen, aber noch feuchten Jodstickstoffs mit 5 bis 6 Tropfen concentrirter Salzsäure versetze, die Säure eine gewisse Quantität Jodstickstoff zersetzt, die der Menge der Salzsäure entspricht, dass aber eine neutrale Flüssigkeit erhalten wird, die Chlorammonium, Jodammonium und jodsaures Ammoniak enthält. Wenn der Jodstickstoff NI^3 ist, wie man annimmt, so hat der Stickstoffgehalt bei weitem nicht ausgereicht, die Säuren zu sättigen. Er findet dann, dass dieser Versuch nicht anders erklärt werden kann, als dass der Jodstickstoff $= NH^2 + I$ sei, d. h. ein Amid von Jod. Zu derselben Annahme führt auch die Bemerkung, dass der Jodstickstoff beim Verweilen unter Wasser zersetzt wird und wenn er fast gänzlich zersetzt ist, eine Flüssigkeit giebt, die wenig oder nicht sauer reagirt. Millon fügt hinzu, dass die von ihm gegebene Formel auch für den Chlor- und Bromstickstoff gelten müsse, und die elektrochemische Theorie von einer grossen Schwierigkeit befreie, nämlich von der Erklärung der Feuer-Erscheinung bei der Explosion dieser Verbindungen. Aber abgesehen davon, dass es nicht im mindesten begreiflicher wird, wie nach seiner Formel ein Theil des Salzbilders und Stickstoffs mit Feuer-Erscheinung abgeschieden wird, so bleibt immer die unter Wärmeentwickelung oder selbst unter Feuererscheinung erfolgende Zersetzung des Chloroxyds und des Wasserstoffsuperoxyds noch zu erklären übrig. Wenn Davy's Beobachtung richtig ist, dass Wasser, worin Chlorstickstoff allmälig aufgelöst worden ist,

ein Gemisch von salpetriger Säure und Salzsäure enthält, und Metalle unter Entwickelung von Stickoxydgas auflöst, so sind Millon's Deductionen alle unrichtig.

Inzwischen verdient die Natur dieser Verbindungen noch ausführlicher studirt zu werden. Die Untersuchung ihrer Metamorphose in Wasser ist kein gefährlicher Versuch, und giebt gewiss einen bestimmteren Begriff von ihrer quantitativen Zusammensetzung, als eine directe Analyse.

Atomgewicht des Kohlenstoffs.

In einer, der Königl. Academie der Wissenschaften eingereichten und noch nicht gedruckten Abhandlung habe ich eine neue Untersuchung über das Atomgewicht des Kohlenstoffs angestellt. Die Veranlassung zu dieser Arbeit waren die Verhandlungen über die Analyse des Naphtalins, auf welche ich bei den Untersuchungen der Destillationsproducte des Harzes von Pelletier und Walter zurückkommen werde. Dumas hat geglaubt, dass die Analysen des Naphtalins das Atomgewicht kleiner, als wir angenommen haben, andeuten, nämlich entweder zu 75,9 oder höchstens zu 76,00, anstatt des aus dem specif. Gewicht des Kohlensäuregases abgeleiteten = 76,438. Die Versuche wurden mittelst Analysen von kohlensaurem und von oxalsaurem Bleioxyd angestellt, wobei die Atomgewichte für die Kohlensäure und Oxalsäure von dem des Bleioxyds, und das des Kohlenstoffs von dem der Kohlensäure berechnet wurden. Das kohlensaure Bleioxyd gab 76,405 und das oxalsaure Bleioxyd 76,511, zwischen welchen sich das angenommene Atomgewicht befindet, weshalb also kein Grund vorhanden ist, zu vermuthen, dass es fehlerhaft sei.

Knallsäure.

Fehling*) hat gezeigt, dass die Knallsäure, bereitet nach der von Edmund Davy angegebenen Methode (nach welcher Knallsilber durch Zink zersetzt, das Zinkoxyd darauf aus der Lösung durch Baryterde und endlich diese durch Schwefelsäure gefällt wird), nichts anderes ist als ein Bifulminat von Zinkoxyd, und dass also die Knallsäure in wasserhaltigem Zustande noch unbekannt ist.

Metalle und ihre Verbindungen mit einfachen Körpern.
Verbrennung der Metalle in Chlorgas.

Bei Vorlesungen ist es ein gewöhnlicher Versuch, dass man in eine mit Chlorgas gefüllte Flasche pulverisirtes metallisches Antimon schüttet, wobei sich dieses bei dem Hindurchfallen durch die Chloratmosphäre entzündet und in Gestalt von Funken lebhaft brennt. Aber nicht alle Metalle besitzen die Eigenschaft, sich von selbst zu entzünden und oxydiren sich, wenn sie erhitzt werden auf der Oberfläche, bevor sie hineingebracht werden. Böttger**) hat gezeigt, dass sie entzündet werden können, wenn man sie in Gestalt von feinen Drähten anwendet, aus denen man eine Spirale macht und das unterste zolllange Ende des Drahts mit unechtem Blattgold umwickelt, welches letztere die Eigenschaft hat, sich von selbst zu entzünden. Die Zinklegierungen Argentan und Messing brennen fast mit derselben Erscheinung, wie Eisendraht in Sauerstoffgas. Eisendraht glüht nur, aber feine Uhrfedern brennen mit Funkensprühen; in beiden Fällen wird ein rother Rauch von Eisenchlorid gebildet. Drähte von Zink, Cadmium, Zinn, Blei, Nickel und den

*) Annal. der Pharmacie. XXVII. pag. 130.

**) Poggendorff's Annal. XLIII. pag. 660.

dlen Metallen lassen sich nicht entzünden. Antimon und Wismuth, in feine, höchstens ¼ Linie in Durchmesser haltende Cylinder gegossen, lassen sich entzünden und glühen *).

Empfindlichkeit verschiedener Metalle gegen Schwefelwasserstoff.

Reinsch **) hat den verschiedenen Grad von Verdünnung untersucht, bei dem die Salze verschiedener Metalle aufhören, durch Schwefelwasserstoff gefällt zu werden. Eine Flüssigkeit, die 1 Th. Arsenik in 60.000 Th. stark saurem Wasser enthält, wird gelb und trübe, ist aber die Menge von Wasser doppelt so gross, so hört alle Reaction auf. Silber in 30.000 Th. einer sauren Flüssigkeit giebt kaum eine Reaction, Kupfer in 20.000, Antimon und Wismuth in 15.000, Quecksilber in 5000, Blei in 500, u. s. w. Wasser, das mit starken Portionen von Säure gemischt ist, geben noch schwache Zeichen von Reaction. In Flüssigkeiten, die so wenig sauer sind, als gerade zur Auflösung der Metalle nöthig ist, ist das Verhalten natürlicherweise anders.

Reinsch stellt folgende Vergleichung ihrer Fällbarkeit aus gleich sauren Flüssigkeiten auf:

As	Ag	Cu	Sb	Bi	Hg	Au	Pb	Pt	Sn	Zn
100	60	40	30	20	20	10	0,2	0,1	0,1	0,01.

Verhalten der Metalle in Lösungen von Alkali.

Vogel ***) hat untersucht, ob Alkali, welches in sehr schwacher Auflösung das Eisen und den Stahl gegen Rost schützt, dieselbe Eigenschaft in Betreff anderer Metalle habe. Die Resultate der

*) Ein, selbst bedeutend dicker Kupferdraht, in der Spirituslampe bis zum Glühen erhitzt und rasch in Chlorgas geführt, verbrennt darin bis an das Ende zu Chlorür, das in geschmolzenen Tropfen herunterfällt. W.

**) Journ. für pract. Chemie. XIII. pag. 129.

***) Das. XIV. pag. 105.

hierüber angestellten Versuche sind folgende: *Eisen* und *Stahl* in einer Lösung von kaustischem Kali oder Natron (1 Th. in 300 Th. Wasser gelöst) verwahrt, behalten ihren Metallglanz unvermindert, und es ist gleichgültig, ob dabei mehrere Stahlstücke mit einander in Berührung kommen. Dasselbe ist der Fall mit *Antimon* und *Nickel*. Von Antimon findet man jedoch nach einiger Zeit eine Spur in der Flüssigkeit aufgelöst.

Wismuth wird in der alkalischen Flüssigkeit zuerst gelb und darauf purpurfarben, aber es löst sich davon nichts auf. *Zink* und *Cadmium* verlieren ihren Glanz, das Zink wird grau, und das Cadmium schwarz. *Blei* und *Zinn* verlieren ihren Glanz, von dem ersteren bildet sich kohlensaures Bleioxyd und von dem letzteren Zinnoxyd. *Kupfer* kann in Kalkwasser und kohlensaurem Kali (KC) aufbewahrt werden, aber in einer Lösung von kaustischem Kali wird es angegriffen und schwarz, um so schneller, je stärker sie ist. *Messing* schwärzt sich, *Argentan* erhält sich metallisch.

Bereitung von kaustischer Baryterde.

Mohr*) hat einen willkommenen Handgriff für die Bereitung von kaustischer Baryterde angegeben. Bekanntlich wird sie am sichersten aus salpetersaurer Baryterde durch Glühen bereitet. Aber dabei bläht sich das geschmolzene Salz so auf, dass es der grössten Vorsicht bedarf, wenn es nicht überkochen soll, so dass man einen grossen Tiegel im Verhältniss zur Masse anwenden muss. Dieser Übelstand wird mit vieler Leichtigkeit auf folgende Weise vermieden: Man vermischt die salpetersaure Baryterde mit ihrer gleichen Ge-

*) Annal. der Pharmacie XXVII. pag. 27.

wichtsmenge feingeriebenen Schwerspaths, überstreicht vorher die innere Seite des Tiegels mit einem Brei von fein geriebenem Schwerspath und lässt diesen trocken werden, bringt dann die Masse hinein und bedeckt sie mit einer Schicht von Schwerspathpulver. Der Tiegel wird mit einem Deckel bedeckt und bis zur Zersetzung des Barytsalzes erhitzt, wobei nun nicht das geringste Aufblähen entsteht. Die Masse wird nach dem Erkalten sogleich herausgenommen, weil der Tiegel, wenn er die Nacht über stehen bleibt, leicht dadurch zerspringt, das die Baryterde Feuchtigkeit anzieht und aufschwillt. Die Masse wird mit Wasser ausgekocht, welches, kochend abfiltrirt, schöne Krystalle von Baryterdehydrat absetzt. Der Schwerspath und der Tiegel können aufbewahrt und wieder zu demselben Zweck angewandt werden. Ich habe diese Methode mit Erfolg versucht.

Selenammonium und Tellurammonium.

Bineau*) hat Selenammonium hervorgebracht, indem er Selenwasserstoff in überschüssiges Ammoniakgas leitet, wobei es sein doppeltes Volum von dem letzteren condensirt. Es ist weiss, krystallinisch, leichtlöslich in Wasser, von dessen Luftgehalt es schnell zersetzt wird unter Bildung von Ammoniak und Fällung von Selenium. Leitet man Ammoniakgas in einen Überschuss von Selenwasserstoff, so condensiren sie sich zu gleichen Volumen, es bildet sich Ammonium-Tellurhydrat, welches dem vorhergehenden gleicht und sich wie jenes zu Wasser verhält.

Die Verbindung von Tellurammonium mit Tel-

*) Annal. de Ch. et de Phys. XLVII. pag. 229.

lurwasserstoff entsteht, wenn man Ammoniak in Tellurwasserstoff leitet; gleiche Volumina der Gase verdichten sich dann zu weissen, glänzenden Krystallschuppen. Die Darstellung von Tellurammonium allein wurde nicht versucht.

Einzelne Metalle. Lanthan.

Die Liste der als einfach betrachteten Körper ist im Verlauf des verflossenen Jahres mit einem neuen bereichert worden. Mosander hat in demselben Mineral, worin Hisinger und ich vor 30 Jahren das Cerium fanden, so wie auch in dem Gadolinit und Orthit, das Oxyd eines neuen Metalls entdeckt, welches er *Lanthan* (von λανθανειν, verborgen sein) genannt hat, aus dem Grunde, weil dieses Metalloxyd dem Ceroxyd bisher in alle seine Verbindungen mitgefolgt war, ohne dass man eine Ahnung davon hatte. Seine Gewinnung ist ganz einfach. Man löst das auf die gewöhnliche Weise aus dem Cerit erhaltene kohlensaure Ceroxydul in Salpetersäure, verdunstet das Salz zur Trockne, glüht es dann bis zur Zerstörung der Salpetersäure, reibt das zurückbleibende Oxyd zu Pulver und behandelt dieses kalt mit einer sehr verdünnten Salpetersäure. Das Lanthanoxyd, welches eine starke Basis ist, so dass es fast in die Klasse der alkalischen Erden gestellt werden könnte, löst sich mit Leichtigkeit auf, und das Ceroxyd, welches nach starkem Glühen in verdünnten Säuren unlöslich ist, bleibt zurück. Die Lösung wird filtrirt und mit oxalsaurem oder kohlensaurem Alkali gefällt. Der geglühete Niederschlag giebt dann Lanthanoxyd. Es ist blass ziegelroth. Es ist noch ungewiss, ob ihm diese Farbe angehört, oder ob sie von einer

mischung von Ceroxyd herrührt, welches sich
och nicht darin hat entdecken lassen.

Das Oxyd wird nicht durch Kalium reducirt.
e wasserfreie Chlorverbindung wird aber dadurch
ducirt und lässt ein graues nicht geflossenes
tall zurück, welches, durch wasserhaltigen Al
hol von Chlorkalium befreit und getrocknet,
ligen Metallglanz hat; mit einem harten Kör
r lässt es sich zu glänzenden Flittern zusam
ndrücken, und dabei zeigt es sich weich. Von
asser wird es langsam oxydirt unter Entwicke
g von Wasserstoffgas, das beim gelinden Er
ärmen in Brausen übergeht, wobei sich das Me
ll in ein weisses, beinahe schleimiges Hydrat
rwandelt. Das Metall entzündet sich beim ge
den Erhitzen in der Luft und brennt wie Zun
r, mit Zurücklassung von blass ziegelrothem
yd.

Schwefelkohlenstoff, in Dampfform über das
ühende Oxyd geleitet, verwandelt es in Schwe
lanthan. Dies ist ein schmutzig gelbes Pulver,
elches in Wasser Schwefelwasserstoff entwickelt,
d sich in Hydrat verwandelt.

Lässt man das Oxyd in warmen Wasser lie
n, so verwandelt es sich bald in ein weisses
ydrat, welches nach einer Weile die blaue Farbe
s gerötheten Lackmuspapier wieder herstellt.
s löst sich auch in den verdünntesten Säuren
d wird die Säure gesättigt, so verwandelt sich
r Rest des Oxyds bald in ein basisches Salz zu
himmernden feinen Schuppen. Die Salze schme
en zusammenziehend. Die Salze mit Schwefel
ure, Salpetersäure, Salzsäure und Essigsäure
nd in Wasser auflöslich, das Chlorlanthan ist

schwach zerfliesslich. Die Salze haben, gleichwie die Manganoxydulsalze bisweilen einen Stich ins Rothe, bisweilen auch nicht. Sie werden nicht durch schwefelsaures Kali gefällt, aber das Doppelsalz krystallisirt aus der Lösung, wobei jedoch das Meiste aufgelöst erhalten wird. Ist das Lanthansalz dagegen mit einer entsprechenden Menge von Cersalz vermischt, so fallen beide zusammen nieder.

Das Atomgewicht des Lanthans ist kleiner als das bisher für das Cerium angenommene, dessen Atomgewicht in seinem reinen Zustande also um so viel höher ausfallen muss.

Mosander hat seine Versuche auch auf die Eigenschaften ausgedehnt, die dem vom Lanthan völlig gereinigten Cerium angehören. Die Arbeit ist noch nicht gedruckt. Ich werde also im nächsten Jahresbericht Gelegenheit haben, aus der gedruckten Abhandlung eine ausführlichere Nachricht über ihren Inhalt zu geben.

Eisen. Passiver Zustand desselben.

Schönbein*) hat zu erklären versucht, worin die Passivität des Eisens, von der in mehreren der vorhergehenden Jahresberichten gehandelt wurde, bestehe. Wenn die Wärme so verschiedene Zustände veranlassen kann, wie beim Schwefel bei + 140° und bei + 240°, und wenn einfache Körper sich in so verschiedenen Zuständen befinden können, wie der Kohlenstoff in der Holzkohle, dem Graphit und dem Diamant, sollte man da nicht vermuthen können, dass ein elektrischer Strom eine solche Veränderung eben so wohl, wie die Wärme, bewirken könne? Die

*) L. and E. Phil. Mag. XIII. pag. 256.

änderung würde dann darin bestehen, dass die
nsten Molecüle des Eisens Pole (nicht elektri-
e oder magnetische) haben, von welchen der
e den Sauerstoff anzieht und der andere ihn
tösst. Im gewöhnlichen Zustande werden die
teren, und in dem passiven Zustande die letzteren
h Aussem gekehrt.

In einer Abhandlung, über welche ich sogleich
ichten werde, und welche den passiven Zu-
nd des Wismuths betrifft, äussert Schönbein:
Ian hat die Bildung des Äthers aus Alkohol
Schwefelsäure einer katalytischen Kraft zuge-
rieben; sollte es nicht besser sein zu sagen,
s man über die Ursache derselben nichts wisse?"
llte diese Äusserung nicht, und wohl mit weit
hr Grund, über die eben angeführte Theorie
der Passivität des Eisens gemacht werden
nnen?

Ein von Hartley angegebenes Factum, dass
essing ein Schutzmittel für Eisen in Seewasser
und dasselbe in elektronegativem Zustande er-
lte, ist von Schönbein wiederholt und nicht
stätigt gefunden worden *).

Eisenoxydul.

Preuss **) hat bemerkt, dass, wenn man
senfeile und Eisenoxyd zusammen mit Wasser
erirt, das Eisenoxyd reducirt und ein schwarzes
lver gebildet wird, welches Preuss für Eisen-
ydul hielt. Wöhler ***) hat diesen Versuch
ederholt, mit Anwendung von Eisenoxydhydrat.
s Eisen wird unter Entwickelung von Wasser-

*) Poggendorff's Annal. XLIII. pag. 13.

**) Annal. der Pharmacie XXVI. pag. 96.

***) Das. XXVIII. pag. 92.

stoffgas oxydirt zu Oxydul, welches si
Eisenoxyd zu Eisenoxyd-Oxydul verbi
ehes auf diese Weise mit grosser l
bereitet, von der Eisenfeile abgesch
ohne Veränderung in der Luft getrock
kann. Beim Trocknen in der Wärn
leicht höher oxydirt. Zink, mit Eisen
gekocht, giebt nicht Eisenoxyd-Zinko
achtet das Zinkoxyd das Eisenoxydul i
senoxyd-Oxydul ersetzen kann. Auch
ten die Hydrate von Chromoxyd und
keine Oxydation der Eisenfeile, wenn
gekocht wurden.

Neue Eigenschaft des Bleis.

Runge *) hat angegeben, dass, w
oder Eisen mit Blei zu gleichen Volum
mengelöthet werden, wobei das Volum
besser noch grösser sein kann, und man
mit verdünnter Schwefelsäure behandelt,
in gleicher Zeit und unter übrigens glei
ständen weit weniger von dem mit dem
sammengelötheten Zink oder Eisen au
von gleich grossen Oberflächen desselb
nicht mit Blei zusammengelötheten, Z
Eisens. Mit Salzsäure findet kein beson
terschied statt; man könnte vielmehr sa
das Blei durch hydroelektrische Einwi
Auflösung beschleunige. Salpetersäure l
worauf sich das Blei bald in Dendriten
Zink niederschlägt.

Im letzten Jahresb. S. 150 führte i
Versuche von Andrews an, die zu zeig
nen, dass Wismuth, Kupfer und Zi

---

*) Poggendorff's Annal. XLIII. pag. 581.

Platin bis zu einem gewissen Grade passiv gemacht werden könnten. Andrews hat einen neuen Versuch *) beschrieben, welcher zu beweisen scheint, dass das Platin auch auf das Zink einen Einfluss ausübt. Eine Zinkscheibe, in höchst concentrirter Schwefelsäure bis zu + 240° erhitzt, löst sich darin auf unter Entwickelung von Wasserstoffgas und schwefligsaurem Gas, wird es aber mit einem Platindraht umwickelt und dann in die Säure gelegt, so löst es sich drei Mal langsamer und unter Entwickelung von nichts anderem als von schwefligsaurem Gas auf, welches nicht von dem Zink, sondern von dem Platindraht ausgeht. Aus diesem Versuch zieht Andrews den Schluss, dass in so concentrirten Säuren, dass darin die Lösung nur auf Kosten der Bestandtheile der Säure geschieht, die Berührung mit einem elektronegativen Metall die Auflösung des elektropositiven Metalls verhindert, was in einer verdünnten Säure umgekehrt stattfindet.

Passiver Zustand des Wismuths.

Schönbein **) hat seine Versuche über den passiven Zustand des Wismuths in Berührung mit Platin in einer Salpetersäure von 1,4 fortgesetzt und gezeigt, dass er in einer verminderten aber nicht aufgehobenen Verwandtschaft zum Sauerstoff und zur Säure besteht. In dem activen Zustande wird es schnell aufgelöst, und es zersetzt die Säure in Stickoxyd; in dem passiven Zustande aber geschieht dieses langsam, die Affinität geht nicht weiter, als die Säure zu salpetriger Säure zu reduciren, wonach es aussieht, als wäre die

*) Poggendorff's Annalen XLV. pag. 121 und 130.

**) Das. XLIII. pag. 1.

Wirkung ins Stocken gerathen, aber man sieht Streifen von salpetersaurem Wismuthoxyd sich von dem Wismuth in der Säure niedersenken, nach einer Weile färbt sich die Flüssigkeit um dasselbe grün von angesammelter salpetriger Säure, und, wird der aufstehende Theil des Wismuths mit einem elektromagnetischen Multiplicator verbunden, dessen andere Leitungsenden in die Säure gesetzt sind, so sieht man einen elektrischen Strom auf die Magnetnadel einwirken, was mit dem absolut passiven Eisen nicht stattfindet. Man sieht also, dass der Zustand des Wismuths von derselben Art, wie der des Eisens, ist, aber in geringerem Grade. Schönbein schliesst dagegen nach seinen Ansichten, dass er nicht von derselben Art sei, wie der des Eisens.

Osmium-Iridium.

Döbereiner*) hat auf eine chemische Anwendung des Osmium-Iridiums aufmerksam gemacht, man soll es nämlich bei Destillationen in die Retorte legen, um ein leichteres und gleichmässigeres Kochen hervorzubringen. Ich habe es versucht und seine Wirkung höchst merkwürdig gefunden. Einige wenige Körner davon, auf den Boden der Retorte gelegt, bewirken eine Lebhaftigkeit und Gleichmässigkeit im Kochen, die Spirale von Platindraht nicht in demselben Grade hervorbringen können. Da Osmium-Iridium von keiner Flüssigkeit angegriffen wird, so ist es allgemein anwendbar. Die Zeit der Destillation ist bei Anwendung von Osmium-Iridium wenigstens um $\frac{1}{8}$ kürzer, als wenn man die Flüssigkeit allein destillirt.

*) Journ. für pract. Chemie XV. pag. 319.

In Betreff der von Fellenberg im letzten Jahresb. S. 142, angegebenen Methode, das Iridium löslich zu machen, hat derselbe *) jetzt bemerkt, dass nur Chlorür gebildet werde, wenn nicht das Schwefeliridium mit Kali vermischt wird. Diese Operation wird also auf die von mir angegebene zurückgeführt, das Iridiumpulver mit Chlorkalium oder Chlornatrium zu mischen, um Iridiumchlorid mit einem von diesen verbunden zu erhalten, wobei das vorhergehende Schmelzen mit Schwefelkalium überflüssig wird.

Iridium.

H. Rose **) hat gezeigt, dass die selenige Säure mit Leichtigkeit in Selensäure verwandelt werden kann, wenn man in ihre Auflösung in Wasser so lange Chlorgas einströmen lässt, bis sie freies Chlor enthält. Den Überschuss von Chlor lässt man wegdunsten, entweder in einer flachen Schale an der Luft, oder indem man einen Strom von atmosphärischer Luft durch die Flüssigkeit leitet. Dann enthält die Flüssigkeit Selensäure und Salzsäure. Vermuthlich würde dies noch vollkommener geschehen, wenn . das Gemisch ein Paar Stunden lang dem Sonnenlicht aussetzte. Man kann sie auch erhalten, wenn man feines Pulver von Selen mit Wasser übergiesst, dann durch dieses einen Strom von Chlorgas leitet, bis das Selen aufgelöst ist, worauf die Flüssigkeit verdünnt und gesättigt wird, aber dann ist die Menge der Salzsäure in der Flüssigkeit drei Mal so gross. In wie weit die Salzsäure durch Verdunstung in gelinder Wärme abgeschieden wer-

Selensäure.

*) Poggendorff's Annal. XLIV. pag. 220,

**) Das. XLV. pag. 337.

man z. B. nur ein einziges Atom zu einer Verbindung von einer gewissen Form, so kann daraus nicht mehr eine gleiche Form gruppirt werden. Isomorphische Betrachtungen machen also die letztere Theorie von der Constitution der Sauerstoffsalze nicht nothwendig, sie führen nicht zu klareren Ansichten.

Liebig*) hat bei Aufstellung einer Theorie über die Zusammensetzung der organischen Säuren, auf welche ich in der Pflanzenchemie zurückkommen werde, diese Frage wieder aufgenommen, und die Vorzüge und die Nothwendigkeit der Annahme dieser Theorie vor der älteren nachzuweisen gesucht, und zwar in einer Art, die man mit Recht von dem Sachkenner zu erwarten hat. Ich habe diese wichtige Theorie bereits in mehreren Auflagen meines Lehrbuchs abgehandelt und den Nutzen gezeigt, sie neben der älteren bestehen zu lassen, ohne deswegen die letztere zu verwerfen. Es dürfte also nicht unpassend sein, zu vergleichen, welche relative Gewissheit beide Theorien darbieten, bevor man die Wahl beschliesst, denn Veränderungen in den Ansichten sind nicht immer Fortschritte.

Die erste Frage ist: giebt es Salzbilder von einem brennbaren Radical mit Sauerstoff? Unter der grossen Anzahl von bis jetzt bekannt gewordenen Säuren ist ihre Hervorbringung niemals geglückt. Wollte man in dieser Beziehung die wasserfreie Schwefelsäure als Salzbilder in den Sulfiten, die Kohlensäure als Salzbilder in den Oxalaten betrachten, so frage ich, wann man aus

*) Annal. der Pharmac. XXVI. pag. 172.

sen Salzbildern und einem Metall ein Sulfit
er ein Oxalat hervorgebracht hat? Einige Pflan-
säuren lassen sich zwar durch Chlor von dem
dical der Base abscheiden, wobei der Sauer-
ff mit dem Radical der Säure verbunden bleibt,
er dieses Radical nimmt zugleich Chlor auf, es
eidet sich kein Salzbilder ab, und die neue
rbindung ist metamorphosirt. Diese Salzbilder
istiren also nur in der Theorie, und konnten
jetzt noch niemals dargestellt werden.

Stellen wir uns vor, wir könnten die einfa-
n Atome in dem zusammengesetzten Atom ei-
Salzes z. B. in dem kohlensauren Eisenoxydul,
en, und diese lägen so zusammen, dass die
ei Sauerstoffatome eine trianguläre Lage bilde-
, in deren Mitte sich das Eisen auf der einen,
d der Kohlenstoff auf der andern Seite befände;
lcher Theoretiker möchte wohl da bestimmen,
die 3 Sauerstoffatome alle dem einen oder dem
deren von beiden brennbaren Körpern, oder ob
von zwei dem einen und eins dem anderen an-
hören? Um darüber ein Urtheil zu bekommen,
irde er nothwendig seine Zuflucht zu Versuchen
hmen. Er würde finden, dass Kalium das Ei-
abscheidet, aber daraus würde er keinen Schluss
hen können, denn dasselbe geschieht mit dem
senoxydul allein. Dagegen würde er finden,
s. Schwefelsäure die Kohlensäure, Kali das Ei-
oxydul und Chlor die Kohlensäure und den
uerstoff abscheidet. Aus diesen drei combinir-
Versuchen würde er keinen anderen Schluss
hen können, als dass von den 3 Sauerstoffato-
n zwei dem Kohlenstoff und eins dem Eisen
gehören, welches mit diesem abgeschieden oder,

wenn sich das Eisen mit einem anderen Ka
verbindet, frei wird, und, so weit unsere An
ten in der Chemie gegenwärtig reichen, siel
aus, als habe er richtig geschlossen. Wir wi
dass oxydirte Körper von jeder Art chemi
Verbindungen eingehen können, z. B. Bleio
Eisenoxyd, Zinkoxyd, Platinoxyd, Goldoxyd,
Kali und Natron. Besteht nun z. B. die Ve
dung von Eisenoxyd mit Natron $\dot{Na}\dddot{Fe}$ (weite
ten werde ich eine solche genauer beschrei
aus Na + 2Fe, und hat das Eisenoxyd Verwa
schaft genug zu noch einem Atom Sauerstoff,
dem Natrium den Sauerstoff zu entziehen, zu
dieses jedoch einen der höchsten Verwandtsch
grade hat? Wenn in Wasser suspendirtes Ei
oxyd mit metallischem Eisen gekocht und dad
$\dot{Fe} + \dddot{F}$ hervorgebracht wird, ist es da die
wandtschaft des Eisenoxyds zu noch einem A
Sauerstoff, oder ist es die des Eisens, we
das Wasser zersetzt? Auf welcher Seite
hier die grössere Wahrscheinlichkeit, die grös
Consequenz mit den übrigen Lehren der Wis
schaft? Ist in den Verbindungen der Oxyde
Gold und Platin mit Kali und Natron aller Sa
stoff mit dem Golde oder Platin verbunden?
wenn es sich auch in diesen Fällen nicht so
hielte, die jedoch vollkommen in die Klasse
Sauerstoffsalze gehören, ist dann Grund vorl
den, dass bei anderen das Gegentheil stattfin

Es giebt saure und basische Sauerstoffsalze
Haloidsalze. In Betreff der letzteren stim
beide Theorien darin überein, dass sie Ver
dungen von dem neutralen Salz mit Oxyden s

Aber in diesen Verbindungen gilt die Regel, dass in den Sauerstoffsalzen sich derselbe Oxydationsgrad mit dem Salz verbindet, welchen die Theorie darin enthalten voraussetzt: das Oxydul giebt ein basisches Salz mit dem Oxydulsalz und das Oxyd mit dem Oxydsalz. Dasselbe findet bei den Haloïdsalzen statt, das Chlorür verbindet sich mit dem Oxydul und das Chlorid mit dem Oxyd.

In den sauren Salzen ist nach der einen Theorie von den Sauerstoffsalzen das neutrale Salz mit 1, 2, 3 Atomen von der Wasserstoffsäure verbunden, ganz so wie es der Fall ist mit den Haloidsalzen; nach der anderen ist das saure Salz ein Doppelsalz, in welchem Wasser die andere Base ist, als welche auch der Wasserstoff in den sauren Haloidsalzen angesehen werden kann, beide sind also in diesem Fall gleich gut. Aber in mehreren von den sauren Sauerstoffsalzen kann das Wasser durch Hitze ausgetrieben werden, und es bleibt eine Verbindung des neutralen Salzes mit 1, 2 oder 3 Atomen der Säure in demselben Oxydationsgrade, welchen die ältere Theorie voraussetzt, übrig, z. B. in $\dot{K}\dddot{S}^2$, $\dot{Na}\dddot{S}^2$ *), chromsaures Kali verbindet sich in Wasser aufgelöst mit 2 und 3 Atomen Chromsäure, und schiesst damit ohne Wasser zu $\dot{K}\dddot{Cr}^2$ und $\dot{K}\dddot{Cr}^3$ an. Daraus ist es also klar, dass die neutralen Sauerstoffsalze sich mit 1 oder mehreren Atomen von sowohl demsel-

---

*) Ich weiss, dass man die Existenz dieser wasserfreien schwefelsauren Salze bestritten hat. Aber ich erinnere daran, dass man diese Salze mit Vortheil zur Bereitung wasserfreier Schwefelsäure durch trockne Destillation derselben anwendet.

ben basischen als auch demselben sauren Oxyd, welches sie vorher enthielten, verbinden können, und dies ist mit den Gesetzen vollkommen consequent. Kalium und mehrere Metalle verbinden sich mit 1, 2 und 3 Atomen Jod; hätten diese Verbindungen etwas Entsprechendes bei den Sauerstoffsalzen, so würden z. B. die 3 chromsauren Salze bestehen aus $K\ddot{C}r$, $K\ddot{C}r^2$, $K\ddot{C}r^3$. Aber davon finden wir keine Spur unter den bekannten Verbindungen, die angenommenen sauerstoffhaltigen Salzbilder haben keine höheren Verbindungsgrade, als die, welche von den Oxydationsgraden vorausgesetzt werden.

Welche von diesen beiden Theorien verdient bei dem gegenwärtigen Stande unserer Kenntnisse vorgezogen zu werden? Ich habe nur Thatsachen, keine Speculationen, dargestellt, die Antwort scheint mir leicht zu sein.

Eine andere Theorie ist von Couërbe *) aufgestellt worden. Wasserfreie Säuren sind nach seiner Ansicht keine Säuren. Das Wasser ist keine Basis in den wasserhaltigen Säuren, sondern ein Bestandtheil der Säure, wir haben also nicht $\dot{H}+\ddot{S}$, sondern $HS+4O$, nicht $\dot{H}^3+\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$, sondern $\dot{H}^3P+8O$. Wenn ein oder mehrere Atome Wasser aus einer Basis ausgetrieben werden, so verliert die Säure ihre Acidität ganz oder theilweise, je nachdem von dem Wasser nichts oder etwas übrig bleibt. *Tot capita tot sensus*, kann überall in Anwendung gebracht werden.

Löslichkeit unlöslicher Salze in Ammoniak u. Ammoniaksalzen.

Wittstein **) hat seine im Jahresb. 1838

*) Ann. de Ch. et de Phys. LXVIII. pag. 183.

**) Buchner's Repertorium. Z. R. XIII. pag. 313.

S. 148 erwähnten Versuche über die Löslichkeit oder Unlöslichkeit unlöslicher Salze in Ammoniak oder Ammoniaksalzen, mit oder ohne Zersetzung des Salzes, fortgesetzt. Diese Fortsetzung beschäftigt sich mit den Salzen von Mangan, Zink, Kobalt, Nickel, Cadmium, Silber, Quecksilber; diese sind ohne Ausnahme Haloidsalze, die meisten Cyanverbindungen; von Eisen, Blei, Uran, Zinn und Wismuth, vermischt Haloid- und Sauerstoff-Verbindungen. Ich muss in Betreff der Resultate dieser zahlreichen Versuche, die sich nicht in allgemeinen Gesetzen darstellen lassen, auf die Abhandlung darüber hinweisen.

Löslichkeit einiger schwefelsauren Salze in Alkohol.

Anthon *) hat den Grad der Löslichkeit einiger schwefelsauren Salze in Alkohol untersucht. Schwefelsaures Natron ist unlöslich in Alkohol von 0,85 und darunter. Alkohol von 0,872 löst, bei + 12° bis 15°, auf 1000 Th. nur 0,7 Th. davon auf. 1000 Th. Alkohol von 0,905 lösen 3,8 Th. schwefelsauren Natrons auf.

Schwefelsaures Ammoniak ist merklich löslich in einem Alkohol von höherem specif. Gewicht, als 0,86. 1000 Th. Alkohol von 0,872 lösen 1 Th. auf und 1000 Th. Alkohol von 0,905 lösen 16 Th. auf.

Schwefelsaures Manganoxydul ist unlöslich in Alkohol unter 0,85. 1000 Th. Alkohol von 0,872 lösen 6 Th., und von 0,905 lösen 11 Th. davon auf.

Schwefelsaures Zinkoxyd ist unlöslich in Alkohol von geringerem specif. Gewicht als 0,88. 1000 Th. Alkohol von 0,905 lösen 2 Th. davon auf.

Schwefelsaures Kupferoxyd fängt erst bei einem

---

*) Journ. für pract. Chemie XIV. pag. 125.

specif. Gewicht von 0,905 an löslich zu werden, wobei 1000 Th. davon $\frac{1}{4}$ Th. auflösen.

Bildung von Hypochloriten.

Mackensie*) hat angegeben, dass Chlorgas und Sauerstoffgas, zusammen in eine Lösung von Alkali in Wasser geleitet, sich bei der Berührung mit dem Alkali zu unterchloriger Säure verbinden, die den ganzen Alkaligehalt sättigt, ohne dass ein Theil des Chlors zur Austreibung von Sauerstoff von dem Kalium verbraucht wird. Mackensie glaubt gefunden zu haben, dass dem Sauerstoff oder nur der Luft ausgesetzte Hypochlorite sich allmälig zu Chloraten oxydiren, besonders wenn die Temperatur nahe $+100^{0}$ kommt. Diese Thatsachen verdienen durch neue Versuche geprüft zu werden. Marchand hat sie bestätigt gefunden.

Zersetzung der Chlorüre durch Glühen in der Luft.

Kraus**) hat gezeigt, dass Chlorcalcium, Chlorstrontium und Chlorbarium beim Erhitzen bis zum Schmelzen alkalisch werden und Chlor gegen Sauerstoff vertauschen. Chlorbarium kann geglüht werden ohne zu schmelzen und ohne zersetzt zu werden, bei einer Temperatur, in welcher die beiden anderen alkalisch werden. Leitet man aber Wasserdämpfe während des Glühens darüber, so wird es alkalisch und entwickelt Salzsäure. Er macht auf diesem Umstand in Bezug auf das Chlorcalcium die Chemiker aufmerksam, welches in geschmolzenem Zustande bei organischen Analysen zum Aufsammeln des Wassers angewandt wird, welches daher auch zugleich Kohlensäuregas binden kann. Wir kommen darauf weiter unten bei der organischen Analyse wieder zurück. Chlor-

*) Comptes rendus 1. Sem. 1838. pag. 856.

**) Poggendorff's Annal. XLIII. pag. 138.

kalium und Chlornatrium können durch Glühen nicht zersetzt werden.

Jodsaure und überjodsaure Salze.

Rammelsberg*) hat eine interessante Arbeit über eine neue Bildungsmethode der Überjodsäure und über die jodsauren Salze im Allgemeinen mitgetheilt.

Bei Versuchen über die Darstellung von überjodsaurem Kali durch Glühen des jodsauren Kali's, nach dem für die Überchlorsäure angewandten Process, verwandelte sich das Salz ganz in Jodkalium. Dagegen glückte der Versuch mit den jodsauren Salzen von Baryt, Strontian und Kalk.

Wird jodsaurer Baryt in einer Retorte geglüht, so gehen 11,853 Proc. Sauerstoffgas und 41,625 Proc. Jod weg, mit Zurücklassung von 46,522 Proc. Dieser Rückstand enthält den ganzen Barytgehalt, verbunden mit $\frac{1}{4}$ Jod und $\frac{2}{5}$ Sauerstoff des Salzes, und dieses Verhältniss entspricht genau $5\dot{B}a + \ddot{\ddot{\ddot{J}}}$.

Dieser Rückstand löst sich leicht und schnell in Salpetersäure auf, was nicht mit jodsaurem Baryt geschieht, der sich schwierig in der Säure löst; und wird die Lösung mit kaustischem Ammoniak versetzt, so bekommt man einen etwas gelatinösen Niederschlag, welcher die Hälfte vom Baryt, den ganzen Gehalt an Überjodsäure und chemisch gebundenes Wasser enthält. Die andere Hälfte des Baryts bleibt mit der Salpetersäure verbunden. Das gefällte Salz bestand nach der Analyse aus:

---

*) Poggendorff's Annal. XLIV. pag. 545.

	Gefunden	Atome	Berechnet
Baryt	48,26	5	48,299
Überjodsäure .	46,37	2	46,024
Wasser	5,37	5	5,677

$= \dot{B}a^5 \overset{\cdots}{J}^2 + 5\dot{H}$.

Wird die Lösung dieses oder des vorhergehenden Salzes in Salpetersäure mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt, so bildet sich der dunkelgelbbraune, in Ammoniak nicht lösliche Niederschlag, welcher die überjodsauren Salze characterisirt, und welcher, in warmer Salpetersäure aufgelöst, die gelben, rhomboëdrischen Krystalle von $\dot{A}g^2 \overset{\cdots}{J} + 3\dot{H}$ absetzt, die von Magnus und Ammermüller (Jahresb. 1835 S. 159) beschrieben worden sind.

Vermischt man Jodbarium mit 8 Atomen Bariumsuperoxyd, so wirken sie auf nassem Wege nicht auf einander ein, aber beim Erhitzen entsteht Baryt und Jodsäure. Rammelsberg hat nicht versucht, den jodsauren Baryt mit 4 Atomgewichten Bariumsuperoxyd zu vermischen und zu glühen; es ist wahrscheinlich, dass dabei nur 2 Atomgewichte Sauerstoffgas ohne Einmischung von Jod entwickelt werden, und vielleicht giebt ein Gemisch von 1 Atom jodsaurem Baryt und 4 Atomen kaustischem wasserfreien Baryt beim Glühen in einem Strom von Sauerstoffgas dieselbe Verbindung, wodurch die Bereitung der Überjodsäure sehr vereinfacht werden würde.

Jodsaure Strontianerde wird beim Glühen auf gleiche Weise zersetzt. Sie lässt 40,46 Procent, die $\dot{S}r^5 \overset{\cdots}{J}$ sind, zurück, während 13,2 Procent Sauerstoff und 46,34 Proc. Jod verflüchtigt werden.

Jodsaure Kalkerde lässt genau $\frac{1}{8}$ Rückstand von demselben überbasischen Salz zurück, während 14,78 Sauerstoff und 51,88 Jod weggehen.

Die Überjodsäure giebt mit Basen Verbindungen in mehreren Sättigungsgraden, nämlich mit 1, 2 und 5 Atomen Basis, und zwischen den beiden letzten Graden einen Zwischengrad von 5 Atomen Basis mit 2 Atomen Jodsäure, wovon das oben analysirte Barytsalz ein Beispiel ist.

Rammelsberg hat folgende jodsaure Salze beschrieben:

Jodsaures Natron schiesst über $+ 5^0$ in seideartig glänzenden, zusammengruppirten Nadeln an, die dem schwefelsauren Chinin etwas ähnlich sind. Unter $+ 5^0$ verändern sich diese Krystalle zu ziemlich grossen, durchscheinenden Prismen, die in der Luft sehr schnell verwittern, und sich in warmem Wasser in die ersteren umsetzen, wobei sie trübe werden aber ihre Form beibehalten. Gay-Lussac, welcher zuerst die beiden verschiedenen Salze bemerkte, hielt das erstere für basisch. Beide sind jedoch neutral. Das erstere enthält 8,35 Procent oder 2 Atome Wasser, das letztere 31,29 Procent oder 10 Atome. Ein saures Salz konnte nicht hervorgebracht werden. Die beste Darstellungsmethode dieses Salzes ist die, dass man Chlorjod mit kohlensaurem Natron sättigt.

Jodsaures Natron mit Chlornatrium, $\dot{N}\dddot{\overline{J}} + 2NaCl + 12\dot{H}$, schiesst zuweilen aus der Flüssigkeit an, die man erhält, wenn man durch Einleiten von Chlorgas in eine mit Natronhydrat vermischte Lösung von jodsauren Natron das basische überjodsaure Natron bereitet hat. Es bildet

farblose, durchscheinende, vierseitige Prismen, an denen 2 Seiten so breit sind, dass die Krystalle tafelförmig sind, verwittert nicht in der Luft, aber in Wasser verwandelt es sich in jodsaures Natron mit 2 Atomen Krystallwasser, während jedoch die Krystalle ganz bleiben. Das Wasser zieht dabei Kochsalz aus. Es besteht aus 46,724 jodsaurem Natron, 27,748 Kochsalz und 25,528 Wasser, der eben angegebenen Formel entsprechend.

Jodsaures Lithion schiesst in einer Krystallkruste an, enthält kein Wasser und bedarf zu seiner Auflösung 2 Th. kaltes und etwas weniger kochendes Wasser.

Jodsaures Ammoniak kann in Würfeln krystallisirt erhalten werden, ist wasserfrei, löslich in 6,9 Th. kochenden und 38,5 Th. kalten Wassers von $+15^0$. Bei $+150^0$ wird es verflüchtigt und zersetzt.

Jodsaurer Baryt ist höchst schwerlöslich und wird gefällt. Ebenso *jodsaurer Strontian*. Beide enthalten 1 Atom Krystallwasser, wenn das Strontiansalz aus einer heissen Lösung niederfällt; fällt es aber aus einer kalten Lösung nieder, so wird es bald krystallinisch und enthält dann 19,84 Procent oder 6 Atome Wasser.

Jodsaurer Kalk ist weniger schwerlöslich und der gefällte wird bald krystallinisch. Er enthält 18,76 Procent oder 5 Atome Wasser.

Jodsaure Talkerde schiesst in kleinen glänzenden Krystallen an, die sich in 3,04 Th. kochenden und 9,43 Th. kalten Wassers von $+15^0$ lösen. Sie enthält 16,14 Procent oder 4 Atome Krystallwasser.

Jodsaure Thonerde krystallisirt schwierig und zerfliesst zu einem Syrup.

Jodsaures Ceroxydul fällt nieder, enthält 4,26 Procent oder 1 Atom Wasser.

Jodsaures Manganoxydul wird erst aus einer warmen Flüssigkeit gefällt, und bildet ein blassrothes, wasserfreies, krystallinisches Pulver.

Jodsaures Eisenoxydul fällt als weisser Niederschlag nieder, der bald roth wird und dann aus $(\ddot{F}^2\ddot{\ddot{J}}^3 + 5\dot{H}) + (\ddot{F}\ddot{\ddot{J}}^2 + 8\dot{H})$ besteht.

Jodsaures Eisenoxyd fällt aus jodsaurem Natron basisch nieder, ist hellgelb, wird beim Trocknen roth, und besteht aus $\ddot{F}\ddot{\ddot{J}}^2 + 8\dot{H}$.

Jodsaures Kobaldoxydul fällt nicht durch doppelte Zersetzung nieder. Es bildet sich direct aus der Säure und kohlensaurem Kobaltoxydul, krystallisirt in violettrothen Krystallrinden, ist löslich in 90 Th. kochenden und 140 Th. kalten Wassers. Es scheint 1 Atom Krystallwasser zu enthalten. Aus seiner Lösung in Ammoniak fällt Alkohol ein blassrothes basisches Doppelsalz.

Jodsaures Nickeloxyd, gebildet wie das vorhergehende Salz, ist grün und krystallinisch, löslich in $77\frac{1}{8}$ Th. kochenden und $120\frac{1}{8}$ Th. kalten Wasser. Es enthält 1 Atom Krystallwasser. In Ammoniak aufgelöst und mit Alkohol gefällt, giebt es einen theils krystallinischen, theils pulverförmigen Niederschlag von $\dot{Ni}\ddot{\ddot{J}} + 2NH^3$.

Jodsaures Zinkoxyd ist ein weisses, krystallinisches Pulver, welches am besten erhalten wird, wenn man schwefelsaures Zinkoxyd und jodsaures Natron vermischt, zur Trockne verdunstet und darauf das Salz von dem Niederschlag mit kaltem

Wasser auszieht, eine Methode, die auch bei den beiden vorhergehenden angewandt werden kann. Es löst sich in 76 Th. kochenden und 114 Theilen kalten Wassers. Es enthält 8 Procent oder 2 Atome Wasser. In Ammoniak aufgelöst und der freiwilligen Verdunstung überlassen, schiessen daraus farblose, geschoben vierseitige Prismen an. Alkohol fällt daraus ein weisses, krystallinisches Pulver, welches ist $= \dot{Zn}\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{I} + 2\,(\dot{Zn}\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{I} + 2\,NH^3)$.

Jodsaures Cadmiumoxyd fällt durch doppelte Zersetzung nieder, löst sich aber lange wieder auf, bis am Ende der Niederschlag bleibend wird. Es bildet ein weisses, wasserfreies, krystallinisches Pulver, wird beim Glühen nicht völlig zersetzt, und hinterlässt einen braunen Rückstand, der aus Jodcadmium und Cadmiumoxyd besteht.

Jodsaures Bleioxyd bildet einen weissen, pulverförmigen, wasserfreien Niederschlag, der sich schwierig in Salpetersäure auflöst.

Jodsaures Zinnoxydul ist ein weisser Niederschlag, der sich bald färbt, weil sich basisches jodsaures Zinnoxyd bildet und Jod frei wird.

Jodsaures Wismuthoxyd fällt in Gestalt eines weissen Pulvers nieder, welches vollkommen unlöslich ist in Wasser und sich schwer in Salpetersäure löst. Nach dem Trocknen bei $+ 100^0$ enthält es kein Wasser.

Jodsaures Kupferoxyd fällt beim Vermischen von verdünnten Lösungen erst nach einiger Zeit nieder und ist dann deutlich krystallinisch. Aus concentrirten Lösungen fällt es sogleich nieder. Am besten erhält man es durch Verdunstung der Lösung und Ausziehen des leichtlöslicheren Salzes aus dem

Niederschlage mit Wasser. Es ist blaugrün, löslich in $154\frac{1}{2}$ Th. kochenden und 302 Th. kalten Wassers. Enthält 6,38 Procent oder 3 Atome Wasser auf 2 Atome Salz. Mit Ammoniak, worin es sich in der Wärme auflöst, bildet es ein dunkelblaues Doppelsalz, welches beim Erkalten in prismatischen Krystallen anschiesst. Von Alkohol wird es pulverförmig gefällt. Es besteht aus $\dot{C}u\ddot{\ddot{J}} + 2NH^3 + 3\dot{H}$.

Jodsaures Quecksilberoxydul ist völlig unlöslich in Wasser, und fällt in Gestalt eines weissen Pulvers nieder, welches kein Wasser enthält, sich beim Erhitzen ganz und gar verflüchtigt und dabei rothes Quecksilberjodid, Quecksilber und Sauerstoffgas giebt.

Jodsaures Quecksilberoxyd fällt nicht durch doppelte Zersetzung nieder, aber das auf nassem Wege bereitete gelbe Oxyd wird in der Säure weiss, ohne bemerkbar gelöst zu werden, dabei bildet sich wasserfreies jodsaures Quecksilberoxyd.

Jodsaures Silberoxyd ist ein in Wasser ganz unlösliches, weisses, pulverförmiges Salz, welches kein Wasser enthält. Es fällt auch aus sauren Lösungen fast vollständig nieder, weil es in verdünnter Salpetersäure fast ganz unlöslich ist.

Oxalsaure Doppelsalze.

Bussy*) hat einige Doppelsalze von oxalsauren Alkali mit solchen Oxyden untersucht, die aus 2 Atomen Radical und 3 Atomen Sauerstoff bestehen, nämlich Thonerde, Eisenoxyd, Antimonoxyd, Chromoxyd. Alle kommen darin überein, dass sie aus $\dddot{R}\ddot{C} + 3\dot{R}\ddot{C} + 6\dot{H}$ bestehen, wovon das oxalsaure Ammoniak-Eisenoxyd darin eine Ausnahme macht, dass es nicht mehr Was-

*) Journ. de Pharmacie XXIV. pag. 609.

ser enthält, als zur Verwandlung des Ammoniaks in Ammoniumoxyd nöthig ist, und dass es also wasserfrei ist.

Oxalsaures Kali - Eisenoxyd wird erhalten, wenn man das zweifach oxalsaure Kali mit Eisenoxydhydrat sättigt. Die Lösung ist grün und setzt beim Erkalten smaragdgrüne, grosse Krystalle ab, deren Grundform ein schiefes Prisma mit rhombischer Basis ist. Es verwittert in der Luft. Vom Sonnenlicht wird es gelb, und in Lösung verliert es seine Farbe, dabei setzt sich basisches oxalsaures Eisenoxyd ab, worauf die Lösung ein Doppelsalz von Eisenoxydul enthält. Zur Lösung bedarf es gleiche Theile kochendes und 14,3 Th. kaltes Wasser. In Alkohol ist es unlöslich.

Oxalsaures Natron - Eisenoxyd gleicht in Betreff seiner Form und Farbe dem vorhergehenden Salz. Bei + 100° wird es von 0,6 seines Gewichts und bei + 20° von seinem doppelten Gewicht Wasser aufgelöst.

Oxalsaures Ammoniak - Eisenoxyd schiesst in kleinen, smaragdgrünen Octaëdern mit rhombischer Basis an. Es löst sich bei + 20° in 0,9 und bei + 100° in 0,7 Wasser auf.

Oxalsaure Natron - Thonerde krystallisirt in dünnen Blättern; das Anschiessen kann befördert werden, wenn man auf die Flüssigkeit eine Schicht Alkohol giesst, der das Wasser in der unterstehenden Lösung allmälig vermindert.

Oxalsaures Kali - Antimonoxyd wird durch Auflösung des Oxyds in dem zweifach oxalsauren Kali unter Beihülfe von Wärme erhalten. Beim Erkalten schiesst es in grossen, schiefen Prismen an. Aber zugleich fällt ein anderes Doppelsalz

in kleinen feinen Krystallen nieder, welches nicht untersucht ist. Durch Verdünnung mit vielem Wasser wird es theilweise zersetzt, wobei ein basisches oxalsaures Antimonoxyd niederfällt.

Das *Chromoxydsalz* ist in Betreff seiner Eigenschaften bereits bekannt.

Doppelsalze von Ammoniak mit Metalloxydsalzen.

Kane*) hat eine Untersuchung der Verbindung verschiedener Metalloxydsalze mit Ammoniak mitgetheilt, worüber ich an ihrem Ort berichten werde. Hier will ich seine theoretischen Ansichten anführen.

Das schwefelsaure Kupferoxyd-Ammoniak, glaubt er, sei nicht zu betrachten als $\dot{C}u\dddot{S} + 2\overline{N}H^3 + \dot{\overline{H}}$, sondern als $\overline{N}\dot{H}^4\dddot{S} + \overline{N}H^3\dot{C}u$, und dies wendet er auf alle übrigen an. Diese Ansicht passt für das Kupfersalz, aber sie ist nicht für die wasserfreien Salze anwendbar, z. B. für die Doppelsalze des Silberoxyds mit Ammoniak, die wasserfrei sind und mit 1, 2 und 3 Atomen Ammoniak erhalten werden können. Die Verbindung $\dot{A}g\dddot{S} + \overline{N}H^3$ passt auf keine Weise dafür. Das Ammoniumoxyd ist eine starke Basis. Das Ammoniak ist als Basis problematisch, wiewohl wir allerdings salzartige Verbindungen davon kennen. Aus diesen Verbindungen verdunstet das Ammoniak, seine Tension ist stärker als die Verwandtschaft zu den Bestandtheilen des Salzes, alles beweist, dass die Theorie nicht anzunehmen braucht, dass es das Metalloxyd bei der Säure auswechselt. Die Bildung dieser Salze scheint darauf zu beruhen, dass das Ammoniak in sie

*) Journ. für pract. Chemie XV. pag. 276.

eingeht, ohne mit dem Wasser zu Ammoniumoxyd metamorphosirt zu werden.

Im Zusammenhang hiermit hat Kane*), wirklich in allem Ernst, vorgeschlagen, das Ammoniak als Wasserstoff-Amid zu betrachten $= \text{Ħ} + \text{N}\text{Ħ}^2$. Nach dieser Ansicht wird das Chlorammonium, anstatt ein dem Chlorkalium analoger Körper zu sein, eine Verbindung von Wasserstoffamid mit Wasserstoffchlorid, die Ammoniumoxydsalze Verbindungen von Sauerstoffsäuren mit Wasserstoffoxyd und Wasserstoffamid. In den basischen Metallsalzen wechseln sich Wasserstoffoxyd und Wasserstoffamid einander wechselseitig aus, u. s. w.

Es giebt keine angenommene und begründete chemische Ansicht, die nicht auf diese Weise zum Thema für Variationen genommen werden kann, welche zwar recht geistreich sein können; ob aber dadurch die Wissenschaft gewinnt? ob es dem wahren Geist der Wissenschaft entspricht, sie zu machen? Dies ist, wenigstens mehrentheils, nicht der Fall.

Sonderbare Verbindung von Schwefelsäure mit Arsenikkupfer.

Kane**) hat ferner angegeben, dass trocknes Arsenikwasserstoffgas, über wasserfreies schwefelsaures Kupferoxyd geleitet, davon absorbirt wird, unter Erhitzung und Bildung von Wasser. Kane erklärt, dass der Rückstand ein Salz sei von $\text{Cu As}_{\frac{2}{3}} + \ddot{\text{S}}$ oder $\text{Cu}^3\text{As} + 3\dddot{\text{S}}$. Man sieht leicht ein, dass hier wasserhaltige Schwefelsäure gebildet werden kann und Cu^3As, welches die Säure einsaugt, aber eine Verbindung des Arsenikmetalls mit der wasserfreien Säure bleibt unglaub-

---

*) Poggendorff's Annal. XLIV. pag. 263.

**) Das. XLIV. pag. 471.

lich. Über diesen Körper werden keine andere Versuche angeführt, als dass er mit Wasser Schwefelsäure gebe und das Arsenikkupfer ungelöst lasse. Kupferchlorid mit Arsenikwasserstoff giebt Arsenikkupfer, Salzsäure und Wasser, also keine entsprechende Verbindung. Aber die Salzsäure ist bei der Temperatur, welche die Absorption des Gases bewirkt, flüchtig.

Kalisalze. Salpetersaures Kali.

Talbot*) hat ein Phänomen von dimorphischer Krystallisation des geschmolzenen Salpeters beschrieben, welches mittelst des polarisirten Lichts entdeckt wurde, und welches auszuweisen scheint, dass dieses Salz sowohl im geschmolzenen als auch im aufgelösten Zustande Krystalle von zweierlei Formen geben kann. Ich habe bereits in einem vorhergehenden Jahresberichte (1839 S. 80) der Versuche von Frankenheim über den Dimorphismus des Salpeters auf nassem Wege erwähnt. Lässt man einen Tropfen einer gesättigten Salpeterlösung auf ein dünnes Glas fallen und eintrocknen, und schmilzt dann das Salz über der Flamme einer Lampe, so breitet es sich zu einem dünnen Überzug aus, der, von der Flamme genommen, nach ein Paar Minuten erstarrt und darauf zerspringt. Wird er dann mit einem Microscop im polarisirten Licht betrachtet, z. B. zwischen zwei Turmalinscheiben, die so gestellt sind, dass kein Licht hindurch geht, so sieht man, dass nun das Licht an einer Stelle durchgeht, an einer anderen nicht, und dass diese Stellen von den Sprüngen getrennt werden. Auf den Stellen, welche kein Licht durchlassen, wird er wieder klar, wenn

*) Lond. and E. Phil. Mag. XII. pag. 145.

die eine Turmalinscheibe um $\frac{1}{4}$ gedreht wird, zum Beweis, dass der Salpeter in Krystallen erstarrt ist, deren Axe nicht in derselben Richtung liegt, und gesprungen ist zwischen den Stellen, welche eine ungleich gedrehete Axe haben. Wenn man nun eine dunkle Stelle innerhalb des Gesichtsfeldes hat, und sie mit einer Nadelspitze berührt, so wird sie sogleich klar, wenn der Salpeter kalt geworden ist, und dasselbe findet erst nach einigen Minuten statt, wenn man ihn unberührt lässt. Dieses zeigt, dass der Salpeter durch Berührung schnell und durch blosse Abkühlung langsamer von der zuerst gebildeten rhomboëdrischen Form in die prismatische übergeht.

Döbereiner*) hat gezeigt, dass, wenn man zu einer Lösung von Salpeter Kalihydrat und Alkohol mischt, und in das Gemisch auf nassem Wege reducirtes Platin legt, dieses eine wechselseitige Zersetzung des Alkohols und der Salpetersäure bewirkt, wobei Ammoniak in der Flüssigkeit gebildet wird. Die Producte der Metamorphose des Alkohols sind noch nicht studirt.

Kohlensaures Kali.

Kohlensaures Kali soll nach Artus**) kieselerdefrei erhalten werden, wenn man Pottasche mit ihrer gleichen Gewichtsmenge Wassers anrührt, das Gemisch 36 Stunden lang oft umrührt, filtrirt, darauf die Lauge mit 6 bis 8 Loth zerstossener und frisch ausgeglüheter Holzkohle auf jedes Pfund Pottasche vermischt und damit 24 Stunden lang in Berührung lässt. Die dann ab-

---

*) Journ. für pract. Chemie. XV. pag. 318.

**) Das. XV. pag. 125.

filtrirte und verdunstete Lauge hat ein kieselerdefreies kohlensaures Kali gegeben.

In den K. Vet. Acad. Handlingar für 1819 S. 256 habe ich angegeben, dass kohlensaures Kali, mit Kupferoxyd geglüht, Kohlensäuregas giebt, welches beim fortgesetzten Glühen entwickelt wird, anfänglich ziemlich rasch, dann im abnehmenden Verhältniss. Diese Angabe ist von Fellenberg*) untersucht worden, welcher gefunden hat, dass Kupferoxyd kein Kohlensäuregas aus kohlensaurem Kali entwickelt, weder in Glas noch in Platin geglüht. Ich habe Fellenberg's Versuch wiederholt und ihn richtig gefunden. Fellenberg hält es für wahrscheinlich, dass das fehlerhafte Resultat entweder von der Gegenwart von Bicarbonat in dem kohlensauren Kali oder von Salpetersäure in dem Kupferoxyde hergekommen sei. Vielleicht dürfte keins von beiden von einem einigermassen geübten Chemiker vermuthet werden. Meine Versuche wurden in einer kleinen Retorte von ächtem Porcellan angestellt, wobei die Kohlensäure durch Kieselsäure und Thonerde aus dem Kali, welches damit in Berührung kam, ausgetrieben wurde, und wodurch ich verleitet wurde, die Wirkung dem Kupferoxyd zuzuschreiben.

Borsaures Kali.

Laurent**) hat drei Borate von Kali dargestellt und analysirt, nämlich:

1. *Sexborat*, $\dot{K}\ddot{B}^6 + 10\dot{H}$, wird erhalten, wenn man eine Lösung von Kalihydrat in der Wärme mit Borsäure sättigt, bis sie neutral wird, oder

*) Poggendorff's Annal. XLIV. pag. 449.

**) Annal. de Ch. et de Phys. XLVII. pag. 215.

auf Lackmus zu reagiren anfängt. Beim Erkalten schiesst es in glänzenden, vierseitigen, platten, rhombischen Prismen an. Es wird in der Luft nicht verändert, löst sich schwierig in kaltem, aber leichter in kochendem Wasser auf, ist neutral im Geschmack, reagirt aber schwach alkalisch auf geröthetes Lackmuspapier. Die Analyse stimmte mit der Formel wohl überein.

2. *Triborat*, $\dot{K}\dddot{B}^3 + 8\dot{H}$, wird erhalten, wenn man zu der Lösung des vorhergehenden Kalihydrat setzt, bis die Flüssigkeit alkalisch wird. Beim Erkalten schiesst zuerst eine Rinde vom Sexborat an, und aus der Mutterlauge darauf das Triborat in rectangulären Prismen, mit zweiseitiger Zuspitzung, welches jedoch an den Ecken mit zwei kleineren Flächen abgestumpft ist. Es schmilzt leicht, bläht sich aber wenig auf.

3. *Biborat*, $\dot{K}\dddot{B}^2 + 5\dot{H}$, wird aus dem Vorhergehenden erhalten, wenn noch mehr Kali zugesetzt wird. Es schiesst in sechsseitigen Prismen an, seltener in Dodecaëdern, die aus doppelt sechsseitigen Pyramiden gebildet sind, oder in Rhomboëdern, schmeckt alkalisch, schmilzt und bläht sich wie Borax auf.

Wolframsaures Kali mit wolframsaurem Wolframoxyd.

Laurent*) hat ferner versucht, mit Kali dieselbe glänzende Verbindung hervorzubringen, welche Wöhler mit wolframsaurem Natron, das im Schmelzen mit Säure übersättigt ist, durch Glühen in einem Strom von Wasserstoffgas erhalten hatte, und von der Malaguti gezeigt hat, dass sie ein Doppelsalz von wolframsaurem Natron und wolframsaurem Wolframoxyd ist (Jahresb. 1837

*) Ann. de Ch. et de Phys. LXVII. pag. 219.

S. 105). Es glückte leicht, das Kalisalz auf dieselbe Weise hervorzubringen. Wenn der unzersetzte Theil des Salzes in Wasser aufgelöst wurde, blieb das Kali-Doppelsalz in kleinen Nadeln von metallischem, rothviolettem Kupferglanz von ausgezeichneter Schönheit zurück, besonders im Sonnenlicht betrachtet. Sie wurden blau, wenn sie mit einem Polirstein gerieben wurden, was nach Laurent auch mit dem Natronsalze der Fall ist.

Essigsaures Kali mit Jod.

Grundner*) hat gefunden, dass essigsaures Kali, mit Jod zusammengerieben, tief blau wird. Buchner d. J. hat diesen Versuch bestätigt und gefunden, dass das Salz kupferroth wird, wenn man es mit dem Polirstein reibt. Durch Wasser wird die Farbe zerstört, die Lösung ist braun. Andere essigsaure Salze, z. B. essigsaures Natron, Kalkerde und Bleioxyd brachten diese Reaction nicht hervor, die hinsichtlich ihrer Natur noch unbekannt ist.

Natronsalze. Jodnatrium.

Preuss**) hat bemerkt, dass, wenn man Jodnatrium aus Natronhydrat bereitet, indem man dieses mit Jod sättigt, und das dadurch erhaltene, aus Jodnatrium und jodsaurem Natron gemischte Salz glüht, Jod weggeht, und man ein Salz bekommt, welches leichter anschiesst, als reines Jodnatrium, und woraus auch verdünnte Säuren alles Jod als dunkelgraues Metallpulver fällen. Liebig***) hat gezeigt, dass bei dieser Gelegenheit aus dem jodsauren Natron das von Magnus entdeckte basische unterjodigsaure Natron, $Na^2 \dot{J}$,

---

*) Buchner's Repert. Z. R. 209 und 212.

**) Annalen der Pharmacie XXVI. pag. 95.

***) Das. XXVII. pag. 43.

gebildet wird, was sich erst in strenger Weissglühhitze zersetzt. Dieses Salz wird beim Auflösen zersetzt, wobei es jodsaures Natron und Jodnatrium liefert, und aus der Lösung schiesst das Doppelsalz von jodsaurem Natron und Jodnatrium an. Beim Vermischen mit einer verdünnten Säure wird die Jodsäure von dem Natrium des Jodnatriums zersetzt, und das Jod aus beiden gefällt.

Kochsalz mit oxalsaurem Ammoniak und mit freier Oxalsäure.

v. Kobell*) hat bemerkt, dass Kochsalz mit oxalsaurem Ammoniak vermischt, damit zur Trockne verdunstet und geglüht, Salmiakdämpfe giebt, und Kochsalz mit kohlensaurem Natron vermischt zurücklässt. Wird dieses Verfahren bei Mineralanalysen angewandt, wobei man den Gehalt an Alkali zu bestimmen hat, so muss es einen Fehler veranlassen, im Fall das Kochsalz gewogen wird, ohne vorher mit Salzsäure gesättigt, und aufs Neue eingetrocknet worden zu sein. v. Kobell vermuthet, dass dieser Fehler oft begangen sei. Freie Oxalsäure, zu einer Lösung von Kochsalz gemischt und damit zur Trockne verdunstet, entwickelt dabei Salzsäure, und das Kochsalz bleibt nach dem Glühen mit viel kohlensaurem Natron vermischt zurück. Döbereiner**) hat im Zusammenhange hiermit gezeigt, dass Oxalsäure aus einer Lösung von Kochsalz in Alkohol sogleich zweifach oxalsaures Natron fällt.

Salpetersaures Natron. Anwendung desselben zur Bereitung von Salpetersäure.

Wittstein***) hat gezeigt, dass, wenn das salpetersaure Natron oder der sogenannte Chilisalpeter zur Bereitung von Salpetersäure, nach den

*) Journ. für pract. Chemie XIV. pag. 379.

**) Das. XV. pag. 317.

***) Buchner's Repert. Z. R. XIV. pag. 289.

Verhältnissen für gewöhnlichen Salpeter, angewandt wird, sich die Masse sehr aufbläht und die Säure mehr zersetzt wird, als es bei der Anwendung des Kalisalpeters der Fall ist. Wird die Schwefelsäure dagegen vor der Anwendung mit ¼ ihres Gewichts Wasser verdünnt, so geht die Destillation leicht von statten und man erhält eine unbedeutend reducirte Säure von 1,4 specif. Gewicht. Die Ursache davon ist, dass das leicht fliessende zweifach schwefelsaure Kali nur 1 Atom Wasser enthält, das zweifach schwefelsaure Natron aber 4 Atome, daher es strebt, von der Salpetersäure so viel Wasser wegzunehmen, als es kann, wobei die Salpetersäure durch den Verlust ihres Wassers zersetzt wird.

Phosphorsaures Natron enthält oft Arsenik.

Otto*) hat gezeigt, dass das phosphorsaure Natron oft mit Arsenik verunreinigt ist, was immer zu befürchten steht, seitdem der Phosphor so oft arsenikhaltig erhalten wird. Als die Apotheker des Orts, wie vorgeschrieben war, ihr phosphorsaures Natron mit Schwefelwasserstoff prüften, um damit das Arsenik, wenn es vorhanden wäre, zugleich abzuscheiden, zeigte sich, dass alles bei diesen Apothekern vorräthige phosphorsaure Natron arsenikhaltig war. Dieser Umstand ist für den medicinischen Gebrauch dieses Salzes, zumal da es in grossen Dosen gegeben wird, genau zu beachten.

Kieselsaures Natron.

Fritzsche**) hat ein krystallisirtes kieselsaures Natron erhalten, als er in einer Lauge von Natronhydrat durch Kochen eine, dem in der Lauge

*) Annal. der Pharmacie XXVI. pag. 238.

**) Poggendorff's Annal. XLIII. pag. 13.

enthaltenen Natron an Gewicht gleichkommende Menge von Kieselsäure auflöste; nach dem Erkalten erstarrte es nach einigen Tagen zu einem Aggregat von kleinen Krystallen, deren Form dem prismatischen System angehört. Es veränderte sich in der Luft nicht, unter eine Glocke neben Schwefelsäure gestellt, verwittert es aber allmälig durch und durch. Bis zu + 100° erhitzt, schmilzt es zu einer syrupdicken Flüssigkeit, die mehrere Tage zum Erstarren bedarf. Es scheint mit zweierlei Wassergehalt erhalten werden zu können, und ist nach der Formel $\dot{Na}^3 \dddot{Si}^2 + 18 \dot{H}$ oder $+ 27 \dot{H}$ zusammengesetzt. Das erstere von diesen wird in kugelförmigen Massen erhalten, die auf der Oberfläche mit Krystallen überstreut sind.

Natron verbunden mit Thonerde und mit Eisenoxyd.

Graf Schaffgotsch *) hat gefunden, dass, wenn man kohlensaures Natron stark mit Thonerde oder mit Eisenoxyd glüht, aus dem Natronsalz eine Menge von Kohlensäure ausgetrieben wird, deren Gewicht 1 Atom für jedes Atom Thonerde oder Eisenoxyd entspricht, wodurch $\dot{Na}\ddot{Al}$ und $\dot{Na}\ddot{F}$ gebildet werde. Die Thonerdeverbindung ist löslich in Wasser; aber das Eisenoxydnatron, welches schwer schmelzbar und leberbraun gefärbt ist, wird nicht allein durch die Kohlensäure der Luft, sondern auch durch Wasser zersetzt, welches Natronhydrat bildet und das Eisenoxyd abscheidet. Thénard's und Gay-Lussac's bekannte Methode, Kalium oder Natrium zu reduciren, beruht auf einer Verwandtschaft zwischen dem Alkali und dem Eisenoxydul.

---

*) Poggendorff's. Annal. XLIII. pag. 117.

Essigsaures Lithion.

Winter*) hat durch Auflösen des kohlensauren Lithions in reiner Essigsäure das essigsaure Lithion krystallisirt erhalten. Die tafelförmigen Krystalle sind ungleichschenklige, platte, vierseitige Pyramiden, die dem prismatischen System angehören. Sie erhalten sich in trockner Luft, lösen sich bei + 15° in 0,28 ihres Gewichts Wasser und 4,64 Th. Alkohol von 0,81. Bei + 19° fängt es an in seinem Krystallwasser zu schmelzen; bei + 108° bläht es sich auf und erstarrt, und bei einer etwas höheren Temperatur schmilzt das wasserfreie Salz. Beim Erkalten erstarrt es wieder zu einer weissen, undurchsichtigen Masse. Es enthält 4 Atome Krystallwasser.

Ammoniaksalze. Jodammoniak.

Bineau**) hat die Zusammensetzung von Jodammoniak untersucht, und gefunden, dass 100 Th. Jod 20,4 Th. Ammoniakgas absorbiren, was er in relativen Volumen zu 1 Vol. Jod und 3 Vol. Ammoniakgas berechnet, in welchem Fall 100 Gewichtstheile Jod 20,38 Th. Ammoniak aufnehmen müssten. Es ist schwer zu sagen, welchen Werth diese Analyse hat. Es ist klar, dass eine so beschaffene Verbindung mehr Ammoniak enthält, als zur Sättigung des Jods mit Ammonium erfordert wird, wenn Wasser hinzukommt. Es kann also nicht diese Verbindung sein, aus der sich Jodammonium und Jodstickstoff bilden.

Millon***) fand dagegen, dass 100 Th. Jod nicht mehr als 9,4 Th. Ammoniakgas aufnehmen. Wenn dieses etwas zu wenig ist, und 10,19 sein

*) Pharm. Centralblatt 1838. S. 466.

**) Ann. de Ch. et de Phys. LXVII. pag. 225.

***) Das. LXIX. pag. 84.

muss, so weist Millon's Versuch aus, dass e aus 2 Vol. Jod und 3 Vol. Ammoniak besteht Hier bleibt Jod im Überschuss und es kann Jodstickstoff gebildet werden. Millon glaubt beweisen zu können, dass Jodammoniak nichts anderes ist, als eine Verbindung von Jodammonium mit Jodstickstoff, dadurch, dass wenn ein Gemisch von trocknem Jodammonium und Jodstickstoff zum Jodammoniak gesetzt wird, sich beide darin zu einem schwarzen Liquidum auflösen, welches alle die Eigenschaften besitzt, um Jodammoniak zu sein.

Jodcyanammoniak. Bineau *) hat von den Verbindungen des Cyans mit Salzbildern verschiedene Ammoniakverbindungen hervorgebracht.

Jodcyanammoniak. Lässt man Jodcyan, CyJ, in einer Atmosphäre von trocknem Ammoniakgas verweilen, so wird das Gas sehr langsam eingesogen, es geht oft eine Woche darauf hin, bevor die Absorption beendet ist. Die Verbindung ist flüssig, rothgelb und besteht aus $3NH^3 + CyJ$. Sie verliert Ammoniak in der Luft und schiesst in krystallinischen Blättern an. Dasselbe geschieht in einem Destillationsapparate bei $+ 50°$. Die feste Verbindung, welche dann zurückbleibt, ist $NH^3 + CyJ$., und hat $\frac{2}{3}$ vom Ammoniak verloren. Die letztere kann als neutral, und die erstere als basisch betrachtet werden. Wird die neutrale Verbindung in einem Destillationsgefäss über der Lampe erhitzt, so liefert sie Jodammonium, ein wenig Jod durch den Einfluss der Luft, und lässt

*) Ann. de Ch. et de Phys. LXVII. pag. 234.

einen gelben Rückstand zurück, welcher Melon ist (Jahresb. 1836 S. 112).

Chlorcyanammoniak.

Chlorcyanammoniak. Gasförmiges Chlorcyan und Ammoniakgas verdichten sich einander, und die neue Verbindung setzt sich in weissen, krystallinischen Körnern ab. 1 Vol. Chlorcyan verdichtet 2 Vol. Ammoniakgas. Diese Körner bestehen also aus $2NH^3 + CyCl$. Sie haben keinen Geruch und scheinen in der Luft nicht verändert zu werden. Von Wasser werden sie in Salmiak und Cyanammonium zersetzt, und bei der trocknen Destillation geben sie Ammoniak und Salmiak, während Melon zurückbleibt.

Bromcyanammoniak.

Bromcyanammoniak wird, wie das Jodcyanammoniak gebildet, aber die Bildung geht schneller vor sich. Es enthält 3 Atome Ammoniak auf 1 Atom Bromcyan.

Salpetersaure Baryterde.

Mohr*) hat eine einfache Art angegeben, um aus Schwefelbarium salpetersaure Baryterde darzustellen. Man filtrirt die Lösung von Schwefelbarium kochendheiss, und vermischt sie mit einer concentrirten warmen Lösung von Chilisalpeter in einigem Überschuss. Beim Erkalten schiesst daraus salpetersaure Baryterde an, und in der Lösung bleibt Schwefelnatrium mit sehr wenig salpetersaurer Baryterde zurück, aus der man, wenn man will, kohlensaure Baryterde durch kohlensaures Natron ausfällen kann. Die salpetersaure Baryterde wird durch Umkrystallisirung gereinigt.

Schwefelsaure Kalkerde.

Johnston**) hat eine schwefelsaure Kalkerde

*) Annal. der Pharmacie XXV. pag. 290.

**) L. and E. Phil. Mag. XIII. p. 325.

untersucht, die sich aus dem Wasser in einer Dampfmaschine abgesetzt hatte, die mit 2 Atmos. Druck arbeitete und das Wasser aus einer Grube bekam. Es bildete sich darin mit der Zeit eine Kruste, die aus kleinen, feinen Krystallen und ½ Proc. eines färbenden organischen Stoffs bestand. Diese Krystalle waren schwefelsaure Kalkerde mit 6,435 Procent Krystallwasser, entsprechend der Formel $2\dot{C}a\dddot{S}+\dot{H}$ oder $\dot{C}a\dddot{S}+\dot{C}a\dddot{S}\dot{H}$.

Neue basische schwefelsaure Thonerde.

Rammelsberg*) hat ein Thonerdesalz untersucht, welches sich aus einer mit Thonerdehydrat so völlig als möglich gesättigten verdünnten Schwefelsäure abgesetzt hatte, nachdem sie einige Jahre in einer offenen und verschlossenen Flasche stehen geblieben war. Es bildete eine krystallinische Kruste, zusammengesetzt aus kleinen feinen Prismen, die sich unter dem Microscop alle von einerlei Art zeigten. Das Salz war löslich in 30,8 Th. kochenden und 114 Theilen kalten Wassers. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus $\ddot{A}l\dddot{S}^2+\ddot{A}l\dddot{S}+30\dot{H}$, und war also eine Verbindung der bereits bekannten basischen Salze.

Metallsalze. Jodzink.

Rammelsberg**) hat das Jodzink und einige seiner Doppelsalze untersucht. Das Jodzink schiesst in Krystallen an, die dem regulären System angehören, in Combinationen von Würfeln und Octaëdern. Diese enthalten kein Wasser. Man bekommt sie, wenn eine Lösung von Jodzink unter einer Glasglocke über Schwefelsäure stehen gelassen wird.

Das Jodzink giebt beim Vermischen mit den Jodverbindungen von Kalium, Natrium, Ammo-

*) Poggendorff's Annal. XLIII. pag. 583.

**) Das. XLIII. pag. 665.

nium, Barium, Calcium und Magnesium Doppelsalze, die bei gewöhnlicher Lufttemperatur unter einer Gloc[illegible] über Schwefelsäure, allmälig in regelmässigen Krystallen an[illegible]chiessen, die aber in der Luft so schnell zerfli[illegible]en, dass ihre Form nicht genauer bestim[illegible] we[illegible]n kann. Die vier ersten von [illegible]ese[illegible] beste[illegible]a[illegible] $KJ + 2 Zn J$, $Na J + Zn J + 3 \dot{H}$, $NH^4 J + Zn$ [illegible]$a J$ [illegible] $2 Zn J$. Die Jodüre von Kalium und B[illegible] nehmen also 2 Atome Jodzink auf.

Chlorzink-Ammoniak.

Kane*) giebt an, dass 2 verschieden krystallisirende Verbindungen [illegible] Chlorzinks mit Ammoniak existiren, von [illegible] die eine in Schuppen mit Talkglanz, u[illegible]dere in schönen, vierseitigen, [illegible]änzende[illegible]nschiesst. Beide unterscheiden [illegible]ich durc[illegible]lt an Chlorzink. Die erstere ist $= Zn Cl$ [illegible] $\dot{H}$, die andere $= 2 (Zn Cl + NH^3) +$ [illegible]tere derselben verliert in der Luft 1 Doppe[illegible]mmoniak und das Atom Wasser, so dass [illegible] $Zn Cl + NH^3$ in Gestalt eines weissen Pulvers [illegible]rückbleibt. Das letztere verliert auch ein Doppe[illegible]tom Ammoniak und das Wasser, so dass davon $2 Zn Cl + NH^3$ zurückbleibt, in Gestalt einer weissen Masse, die leicht schmelzbar ist, und darauf zu einem gummiähnlichen Körper erstarrt. Dieselbe Verbindung wird aus der ersteren durch Erhitzen erhalten. Die gummiähnliche Verbindung kann sublimirt werden.

Werden diese Verbindungen mit Wasser behandelt, so lassen sie einen weissen pulverförmi-

*) Journ. für pract. Chemie XV. pag. 279.

gen Körper ungelöst zurück, welcher besteht aus $Zn\bar{Cl} + 6\dot{Zn} + 10\dot{\bar{H}}$. Wird dieser bis zu $+ 100^{0}$ erhitzt, so verliert er 1 Atom Wasser, bei $+ 143^{0}$ verliert er noch 3, so dass er dann aus $Zn\bar{Cl} + 6\dot{Zn}\dot{\bar{H}}$ zusammengesetzt betrachtet werden kann; bei $+ 260^{0}$ verliert er seinen ganzen Wassergehalt.

Schwefelsaures Zinkoxyd-Ammoniak.

Kane hat ferner, im Zusammenhange hiermit, das schwefelsaure Zinkoxyd-Ammoniak untersucht, welches nach seinen Versuchen besteht aus: . . . . $\dot{Zn}\ddot{S} + 2\bar{N}\bar{H}^{3} + 3\dot{\bar{H}}$.

An der Luft verwittert es, verliert 2 Atome Wasser und lässt zurück: . . . $\dot{Zn}\ddot{S} + 2\bar{N}\bar{H}^{3} + \dot{\bar{H}}$.

Bis zu $+ 100^{0}$ erhitzt, verliert es 1 Atom Ammoniak und wird zu: . . . . $\dot{Zn}\ddot{S} + \bar{N}\bar{H}^{3} + \dot{\bar{H}}$.

Durch Erhitzen bis zu $+ 143\frac{1}{8}$ wird es weiter verwandelt in: $\dot{Zn}\ddot{S} + \bar{N}\bar{H}^{3}$.

Darüber hinaus erhitzt, verliert es die Hälfte vom Ammoniak und wird zu . . $2\dot{Zn}\ddot{S} + \bar{N}\bar{H}^{3}$.

Bei noch höherer Temperatur kann das Ammoniak nicht ausgetrieben werden, ohne gleichzeitige Zersetzung des Zinksalzes.

Wird das bis zu $+ 143^{0}$ erhitzte Salz mit Wasser behandelt, so lässt es $\dot{Zn}\ddot{S} + 6\dot{Zn} + 12\dot{\bar{H}}$ zurück, welches in der Luft $\frac{3}{4}$ von seinem Wasser verliert, und zu $\dot{Zn}\ddot{S} + 6\dot{Zn} + 3\dot{\bar{H}}$ zerfällt.

Diese Zusammenstellungen sind ganz interessant; es kommt nun darauf an, mit welcher Genauigkeit die Bestimmungen gemacht sind, was aus den Angaben nicht zu ersehen ist.

Cyaneisenverbindungen.

Pelouze*) hat gefunden, dass, wenn man in eine Lösung von gelbem oder rothem Cyaneisenkalium Chlorgas leitet bis zur Verwandlung des Kaliumsalzes in Chloreisenkalium, eine Flüssigkeit erhalten wird, die nach Chlorcyan, Chlor und Blausäure riecht, und bis zum Kochen erhitzt, ein grünes Pulver absetzt, welches ein Gemisch oder eine Verbindung ist von einer bis jetzt unbekannten Cyaneisenverbindung mit Eisenoxyd. Wird der gewaschene Niederschlag der Luft ausgesetzt, so wird er allmälig blau und bildet Berlinerblau. Bei + 180° verliert er Wasser und Cyan, und färbt sich nach wenigen Augenblicken prächtig violett blau.

Wird er mit starker Salzsäure gekocht, so löst sich das Eisenoxyd daraus auf; man hat ihn damit hinreichend gekocht, wenn die saure Flüssigkeit in Wasser getropft nicht mehr blau wird. Das dann Ungelöste ist das neue Cyaneisen. Es ist ein grünes Pulver, welches nach dem Abwaschen der Säure im luftleeren Raume getrocknet wird. Es besteht nun aus $Fe\,Cy + Fe\,Cy^3 + 4\dot{H}$. Es ist so zusammengesetzt, dass, wenn das Cyan darin gegen Sauerstoff vertauscht wird, Eisenoxydoxydul entsteht, während aus dem Wasserstoff und dem Cyan genau Cyanwasserstoffsäure entstehen würde.

In der Luft verwandelt es sich allmälig in Berlinerblau. Mit Salzsäure, selbst rauchender, kann es lange gekocht werden, ohne dass es zerstört wird. Ein Theil, welcher aufgelöst wird, giebt ausser Blausäure, Chlorür und Chlorid.

*) Annal. de Ch. et de Phys. LXIX. pag. 40.

Chlor wirkt noch schwächer darauf. Kaustische Alkalien scheiden Eisenoxyd ab, und bringen ein Gemisch von gelbem und rothem Cyaneisenkalium hervor. Von 6 Atomen grünem Eisencyanür-Cyanid werden 5 Atome $\ddot{F}e$, 1 Atom $FeCy^3 + 3K\,Cy$ und 6 Atome $Fe\,Cy + 2K\,Cy$ gebildet.

Verbrennungs-Producte der Cyaneisenverbindungen mit alkalischen Cyanüren.

Campbell*) hat gezeigt, dass die Verbindungen der Cyanüre der Alkalien und alkalischen Erden mit Eisencyanür durch Verbrennen in offener Luft in cyansaure Salze und das Eisencyanür in Eisenoxyd verwandelt werden. Da dieses mit eisenfreien Verbindungen nicht geschieht, so glaubt er, dass sich dadurch ein Einfluss der Gegenwart des Eisens erweise**). Nach ihm ist die beste Bereitungs-Methode des cyansauren Kalis, wasserfreies Blutlaugensalz in einem offenen Gefäss von Eisen zu glühen und dabei mit einem eisernen Spatel beständig umzurühren, worauf das cyansaure Kali auf die gewöhnliche Weise mit Alkohol ausgekocht wird.

Das Doppelcyanür von Kalium, Calcium und Eisen verbrennt wie Zunder und lässt cyansaures Kali, cyansaure Kalkerde und Eisenoxyd zurück. Wird die Lösung der Cyanate in Alkohol dem Sonnenlicht ausgesetzt, so wird sie roth, und wird die Flüssigkeit im Sonnenschein abgedunstet, so schiesst daraus ein rothes Salz an. Diese rothe Farbe vergeht beim Erhitzen bis zu + 50°, kömmt

*) Annal. der Pharmacie, XXVIII. pag. 52.

**) Die Wirkung besteht nicht in einer directen Oxydation durch den Sauerstoff der Luft, sondern wahrscheinlich ist es das sich bildende Eisenoxyd, welches die Oxydation des Cyankaliums bewirkt. W.

aber im Sonnenschein wieder; sie gehört nicht der cyansauren Kalkerde an, sondern sie beruht auf einer neugebildeten fremden Einmischung, die sich ebenfalls bildet, wenn das Salz in einer Retorte gebrannt wird, und Cyankalium und Cyancalcium zurücklässt. Das Färbende konnte nicht isolirt werden. Campbell hat diese rothe Farbe mit verschiedenen anderen rothen Färbungen der Cyanverbindungen verglichen, aber sie hatte nicht dieselbe Natur, wie diese.

Er fand, dass das Kalium-Calcium-Doppelsalz in einer salzhaltigen Flüssigkeit so schwerlöslich ist, dass z. B. $\frac{1}{5000}$ Kalkerde davon angezeigt wird in einer Flüssigkeit, die mit trocknem Cyaneisenkalium gesättigt wird. Nachdem das Doppelsalz gebildet ist, leisten auch Salpeter, Kochsalz und Salmiak dieselben Dienste, wenn man damit die Flüssigkeit sättigt.

Basisches schwefelsaures Eisenoxyd.

Scheerer*) hat das basische Eisensalz untersucht, welches beim Kochen aus einer verdünnten Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd gefällt wird. Es ist $\dddot{F}^3 \dddot{S}$, von dem 2 Atome mit 9 Atomen Wasser verbunden sind. Vielleicht kann es aus 2 basischen Salzen bestehen $= (\dddot{F}e^2\dddot{S} + \dot{H}) + (\dddot{F}e^4\dddot{S} + 8\dot{H})$, unter sich verbunden, gleichwie das vorhin erwähnte basische Thonerdesalz, wozu hier die Atomzahl des Wassergehalts gegründete Vermuthung giebt. Dieses Salz ist nach dem Trocknen ochergelb, mehr oder weniger hell, je nachdem es aus einer mehr oder weniger verdünnten Lösung gefällt worden ist. Bei einer Temperatur,

*) Poggendorff's Annalen XLIV. pag. 453.

die nicht bis zum Glühen zu gehen braucht, verliert es sein Wasser und wird dunkelbraun.

Je mehr die Lösungen verdünnt sind, desto grösser ist die Quantität, welche von diesem Salz beim Kochen hervorgebracht wird, und je niedriger die Temperatur ist, bei der die Flüssigkeit anfängt getrübt zu werden. 1 Th. Salz, in 100 Th. Wasser gelöst, wird bei $+ 76^{\circ}$ getrübt, in 200 Th. bei $+ 56^{\circ}$, in 400 Th. bei $+ 47^{\circ}$, in 800 Th. bei $+ 40^{\circ}$, und in 1000 Th. bei $+ 38^{\circ}$, in 10000 Th. bei $+ 14^{\circ}$. Eine Auflösung in 200 Th. Wasser hält nach beendigter Fällung während dem Kochen $\frac{1}{2}$ vom Eisenoxyd zurück, in 400 Th. $\frac{1}{4}$, in 800 Th. $\frac{1}{8}$, und in 1000 Th. $\frac{1}{10}$, oder ungefähr so.

Doppelsalz von kohlensaurem Bleioxyd mit kohlensaurem Natron.

Bei meinen Versuchen über das Atomgewicht des Kohlenstoffs wurde ein Doppelsalz von kohlensaurem Bleioxyd mit kohlensaurem Natron erhalten, als salpetersaures Bleioxyd in überschüssiges kohlensaures Natron getropft, damit gekocht und ausgewaschen wurde. Nach der Analyse bestand das Salz aus $\dot{Na}\ddot{C} + 4\dot{Pb}\ddot{C}$.

Salpetersaures und oxalsaures Bleioxyd.

Dujardin und Johnston *) haben, jeder von seiner Seite, ein Doppelsalz von salpetersaurem und oxalsaurem Bleioxyd hervorgebracht, welches aus $\dot{Pb}\ddot{\ddot{N}} + \dot{Pb}\dddot{C} + 2\dot{H}$ besteht, und welches auf mehrfache Weise erhalten wird, am besten aber, wenn man oxalsaures Bleioxyd in warmer Salpetersäure auflöst und die Lösung erkalten lässt, wobei das Doppelsalz in farblosen, rhomboëdrischen Tafeln anschiesst. Es behält seinen Wassergehalt bei $+ 100^{\circ}$, verliert ihn aber

*) Journ. für pract. Chemie XV. pag. 508.

bei $+ 260^0$, worüber es anfängt zersetzt zu werden. Kaltes Wasser zersetzt es und lässt oxalsaures Bleioxyd zurück. Von warmem Wasser wird ein wenig von dem Doppelsalze aufgenommen, was sich beim Erkalten wieder absetzt.

Johnston fand, dass aus einem warmen Gemisch von Oxalsäure mit Weinsäure, Citronensäure, Benzoësäure und Bernsteinsäure die Oxalsäure abgeschieden werden konnte, wenn eine warme und saure Lösung von salpetersaurem Bleioxyd zugesetzt wurde, wobei oxalsaures Bleioxyd mit sehr wenig von dem Doppelsalze niederfiel, welches nach dem Auswaschen reines oxalsaures Bleioxyd, mit dem ganzen Gehalt an Oxalsäure, zurückliess.

Kupferchlorid-Ammoniak.

Das Kupferchlorid-Ammoniak ist von Kane *) untersucht worden. Es ist $= Cu\mathrm{Cl} + 2NH^3 + \dot{H}$. Durch Wasser wird es zersetzt, wobei es ein basisches Chlorid von $Cu\mathrm{Cl} + 4\dot{C}u + 6\dot{H}$ zurücklässt, was 1 Atom Kupferoxyd und 2 Atome Wasser mehr ist, als in dem gewöhnlichen Braunschweiger-Grün.

Schwefelcyankupfer.

Claus **) hat gefunden, dass, wenn schwefelsaures Kupferoxyd in verdünnter Lösung mit Schwefelcyankalium vermischt wird, man Kupfersulfocyanür bekommt, in Gestalt eines weissen Niederschlags, dass man aber beim Vermischen warmer Lösungen einen schwarzen Niederschlag erhält, welcher das Schwefelcyanid ist. Es besteht aus $Cu\overset{\prime\prime}{\mathrm{Cy}}$ oder vielleicht richtiger aus $\overset{\prime}{Cu}\overset{\prime}{\mathrm{Cy}}$.

Durch Wasser wird es in Sulfocyanür und in

---

*) Journ. für pract. Chemie XV. pag. 277.

**) Das. XV. p. 401.

Schwefelcyanwasserstoffsäure zersetzt, jedoch nicht auf einmal, sondern langsam, und daher wird es beim Waschen zersetzt. Auch Alkohol zersetzt es durch seinen Wassergehalt. Von Ammoniak wird es mit blauer Farbe aufgelöst. Kali zersetzt es mit Zurücklassung eines grünen Gemisches von $\dot{C}u\dot{H}$ und $\dot{C}u\dot{H}$. Bei der trocknen Destillation, die schon bei $+100^{0}$ anfängt, liefert es ein wenig Schwefelcyanwasserstoffsäure, Schwefelkohlenstoff, und es bleibt eine braune Masse zurück, die nach Behandlung mit Königswasser in dem Rückstande Melon zurücklässt. Von einer concentrirten Lösung von Schwefelcyankalium wird es mit brauner Farbe unter Brausen aufgelöst, wobei sich Schwefelcyanwasserstoffsäure entwickelt. Wasser fällt dann daraus Sulfocyanür.

Salpetersaures Kupferoxyd-Ammoniak.

Salpetersaures Kupferoxyd-Ammoniak besteht nach Kane*) aus $\dot{C}u\ddot{\ddot{N}} + 2NH^{3}$, ohne Wasser. Es explodirt beim Erhitzen.

Knallkupfer.

Eine andere explodirende Verbindung, deren Bereitung und übrige Eigenschaften noch nicht angegeben sind, ist ebenfalls von Kane angeführt. Sie soll bestehen aus $3\dot{C}u + 2\ddot{\ddot{N}}H^{3} + 6\dot{H}$. Bei der Explosion lässt sie metallisches Kupfer zurück.

Cyanquecksilber mit Chlorüren.

Brett**) hat die Verbindungen des Cyanquecksilbers mit den Chlorüren von Natrium, Ammonium, Barium, Strontium und Calcium untersucht. Sie werden erhalten, wenn man Cyanquecksilber und eins von diesen Chlorüren in angemessenem Verhältniss in Wasser auflöst und die Lösung

*) Journ. für pract. Chemie XV. pag. 277.

**) Das. XIV. pag. 118.

zur Krystallisation verdunstet. Diese Salze sind löslich in wasserhaltigem Alkohol. Sie bestehen alle aus 1 Atom von jedem Bestandtheil $= Hg\,Cy + R\,Cl$.

Alle diese Salze schiessen in platten vierseitigen Prismen an, die von Calcium und Magnesium zerfliessen nicht in der Luft.

Quecksilbersuperjodid.

Hunt *) hat gefunden, dass durch Sättigung einer Lösung von Jodkalium mit Jod und Fällung der Flüssigkeit mit Quecksilberchlorid ein brauner Niederschlag erhalten wird, welcher $Hg\,J^3$ ist. Er verliert den Überschuss von Jod an der Luft oder beim Erhitzen. Er ist löslich in einer concentrirten warmen Lösung von Kochsalz und schiesst daraus beim Erkalten in schwarzen Nadeln an.

Quecksilbersulfocyanid mit Schwefelcyankalium.

Claus **) hat ein Doppelsalz von Quecksilbersulfocyanid mit Schwefelcyankalium erhalten, als er das letztere Salz mit Calomel und Wasser rieb, wobei sich ein schwarzes Pulver, welches metallisches Quecksilber war, abschied. Die filtrirte und verdunstete Lösung gab zuerst tafelförmige, gelbe Krystalle von diesem Doppelsalz und darauf Chlorkalium in Würfeln oder Octaëdern, verunreinigt mit dem vorhergehenden. In kochendem Alkohol aufgelöst, schiesst das Doppelsalz in farblosen strahligen Krystallen an. Die Zusammensetzung des Salzes ist jedoch unverändert. Es besteht aus $\acute{K}\acute{C}y + 2\acute{H}g\acute{C}y$. Aus der Auflösung dieses Salzes fällt Ammoniak ein gelbes Pulver, welches aus $\acute{H}g\acute{C}y + 2\dot{H}g$ besteht und also Quecksilberoxyd-Sulfocyanid ist. Dieses Salz wird bei $+180^{0}$

*) L. and E. Phil. Mag. XII. p. 125.

**) Das. XV. pag. 409.

mit einer explosionsartigen Heftigkeit zersetzt, wobei Quecksilber und Schwefelquecksilber entwickelt werden und Melon zurückbleibt.

Kane *) hat den weissen Körper untersucht, welcher erhalten wird, wenn man neutrales oder basisches schwefelsaures Quecksilberoxyd mit Ammoniak behandelt. Er ist eine Verbindung von Quecksilberamid mit basischem schwefelsaurem Quecksilberoxyd $= \dot{Hg}^3\dddot{S} + Hg\overline{NH}^2$.

Salpetersaures Quecksilberoxyd und Verbindungen davon mit Ammoniak.

Kane hat ferner gefunden, dass salpetersaures Quecksilberoxyd, wie Mitscherlich d. J. gefunden hat, $= \dot{Hg}^2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N} + 2\dot{\overline{H}}$ ist. Aber Kane hat noch zwei andere basische Salze gefunden, nämlich $\dot{Hg}^3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N} + \dot{\overline{H}}$ und $\dot{Hg}^6\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$.

Der Niederschlag, welchen Ammoniak in salpetersaurem Quecksilberoxyd hervorbringt, ist, wenn das Gemisch kalt war und das Ammoniak nicht im Überschuss hinzukam, $= \dot{Hg}^3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N} + \overline{NH}^3$, wie schon Mitscherlich d. J. gefunden hatte. Wird er aber aus einer warmen Flüssigkeit gefällt, so ist er $= \dot{Hg}^3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N} + Hg\overline{NH}^2$, d. h. das Ammoniak des vorhergehenden ist durch 1 Äquivalent Quecksilberamid ersetzt.

Wird das erstere von diesen mit Ammoniak gekocht, so löst es sich darin auf, und aus der Lösung fällt dann ein krystallinischer Körper nieder, welcher aus $\dot{Hg}^4\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N} + 3\overline{NH}^6 + 3\dot{\overline{H}}$ besteht.

Salpetersaures Quecksilberoxydul.

Kane hat gefunden, dass das farblose salpetersaure Quecksilberoxydul $= \dot{\overline{Hg}}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N} + 2\dot{\overline{H}}$ ist, und der gelbe Niederschlag, welchen Wasser daraus abscheidet, $= \dot{\overline{Hg}}^2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N} + 2\dot{\overline{H}}$.

*) Poggendorff's Annal. XLIV. pag. 459.

Den sogenannten *Mercurius solubilis Hahnemanni* betrachtet Kane als $\dot{H}g^2\ddot{N} + NH^3$.

Ich habe diese Verbindungen nach den gewöhnlichen Ansichten dargestellt. Ich habe im Vorhergehenden S. 243 angeführt, dass Kane damit nicht übereinstimmt. Ein Beispiel seiner Ansicht giebt die folgende Formel für die letztgenannte Verbindung $= NH^3\ddot{N} + 2\dot{H}g$.

Borsaures Quecksilberoxyd.

Über den im vorigen Jahresberichte S. 195 angeführten Umstand, dass Borsäure und Quecksilberoxyd auf nassem Wege nicht verbunden werden können, sind neue Versuche angestellt worden von Buchner d. J. *) und Gossmann, so wie auch von Anthon **), deren Resultate die früheren vollkommen bestätigen.

Goldcyanür.

Defferre ***) hat folgende Bereitungsmethode des Cyangoldes angegeben. 1 Theil Gold wird in 5 Th. Königswasser aufgelöst und zu dieser Lösung 1½ Th. Quecksilbercyanid gesetzt. Die Lösung wird im Wasserbade verdunstet und während des Eintrocknens beständig mit einem Glasstab umgerührt, bis die Masse gelb geworden ist. Der Zweck dabei ist, Goldchlorür hervorzubringen, welches seine Bestandtheile mit denen des Quecksilbercyanids austauscht. Die Masse wird mit Wasser ausgezogen, welches vorher mit einigen Tropfen Königswasser sauer gemacht worden ist, um das Gold aufzulösen, welches sich durch die Zersetzung des Goldchlorürs abgesetzt haben kann. Zu der Lösung kann noch ½ Th. Quecksilbercyanid

---

*) Journ. de Pharmac. XXIV. pag. 183.

**) Buchner's Repert. Z. R. XIII. pag. 22.

***) Journ. für pract. Chemie XXVII. pag. 88.

gesetzt werden, worauf man durch Eintrocknen noch mehr Goldcyanür erhält. Selbst ohne diesen Zusatz bekommt man durch neues Eintrocknen mehr Goldcyanür, welches alles sich darauf gründet, dass das Goldchlorid beim Eintrocknen nicht gänzlich in Chlorür verwandelt wird und also das Cyanid nicht vollkommen zersetzt. Das Goldcyanür hat eine schöne gelbe Farbe und muss sehr wohl ausgewaschen werden.

Chlorrhodium-Natrium.

Biewend*) hat das Chlor-Rhodium-Natrium analysirt; er hat ganz andere Resultate erhalten, wie ich. Meine Formel für dieses Salz ist $= 3Na\overline{Cl} + \overline{R}\overline{Cl}^5 + 18\dot{H}$. Biewend's Formel ist $= 2Na\overline{Cl} + \overline{R}^7 Cl^{13} + 19Aq$. Diese Formel ist ein Criterium, nicht so wohl für die Analyse, als vielmehr für den Chemiker, dem etwas mehr Gründlichkeit und Übung und weniger Anmaasung zu wünschen wäre.

Derselbe hat ferner gefunden, dass das Natriumsalz, in Alkohol aufgelöst nach dem theilweisen Abdestilliren des letzteren, ein elaylhaltiges Salz giebt, welches durch Concentrirung der rückständigen Flüssigkeit in dunkel zinnoberrothen Nadeln anschiesst, und welches durch Umkrystallisirung mit Wasser in beinahe schwarzen glänzenden Rhomboëdern erhalten werden kann. Das Salz zersetzt sich beim Erhitzen im Platintiegel mit Zischen. Da aber die elaylhaltigen Salze sich entzünden und mit Flamme verbrennen, da das Salz roth war und das Rhodium also nicht auf eine niedrigere Chlorverbindungsstufe reducirt war, und da nicht angeführt ist, dass Rhodium me-

*) Journ. für pract. Chemie XV. pag. 126.

tallisch gefällt war, so ist es klar, dass kein Grund zur Katalysirung des Alkohols durch das Rhodiumsalz vorhanden, dass also das Salz wohl hauptsächlich nur das gewöhnliche war.

Neue Klasse von Platinsalzen.

Gros*) hat unter Liebig's Anleitung eine neue Klasse von Platinsalzen entdeckt und untersucht, die aus 1 Atom Chlorplatinamid mit 1 Atom von einem Ammoniumoxydsalz mit einer Sauerstoffsäure oder von einem Haloid-Ammoniumsalz bestehen. Sie werden aus dem grünen Platinchlorür-Ammoniak, welches von Magnus (Jahresb. 1830 S. 159) entdeckt und analysirt worden ist, erhalten.

Liebig hat eine leichtere Methode, als die von Magnus angegebene, zur Hervorbringung dieser Verbindung aufgefunden. Man löst Platinchlorid in Wasser, erwärmt die Lösung gelinde, setzt schweflige Säure in kleinen Portionen hinzu, bis die Flüssigkeit rothbraun wird und damit aufhört, in einer concentrirten Lösung von Salmiak einen Niederschlag hervorzubringen. Man hat in der Flüssigkeit dann Platinchlorür in verdünnter Schwefelsäure und Salzsäure aufgelöst. Setzt man die schweflige Säure zu, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist, so ist auch das Chlorür zerstört, und sie kann dann nicht zu dem Versuch angewandt werden. Sie wird nun bis zum Kochen erhitzt und mit Ammoniak im Überschuss versetzt. Dadurch trübt sie sich und setzt beim Erkalten das Platinchlorür-Ammoniak in dunkelgrünen, krystallinischen Nadeln ab. Die Analyse dieses Salzes hat Gros wiederholt und ganz dasselbe Re-

*) Annal. der Pharmacie XXVI. pag. 241.

sultat wie Magnus erhalten, nämlich $\mathrm{PtCl} + \overline{\mathrm{NH}}^3$. Es ist also kein Amid.

Wird dieses Salz nun mit Salpetersäure in gelinder Wärme behandelt, so wird die Säure zuerst braun, aber bei fortgesetzter Digestion verwandelt sie das grüne Salz in ein weisses Pulver. Geht die Digestion zu weit, so wird das Pulver gelb durch ein wenig neugebildeten Platinsalmiak. Das weisse Pulver enthält ein in reinem Wasser lösliches Salz, vermischt mit reducirtem Platin, welches durch Wasser abgeschieden wird. War Platinsalmiak eingemischt, so bleibt dieser grösstentheils bei dem Platin, und der sich mit auflösende kann durch Umkrystallisirungen abgeschieden werden. Es löst sich leichter in heissem Wasser als im kalten.

Das neue Salz ist farblos oder schwach gelblich und schiesst in glänzenden, platten Prismen an. Es bedarf der Beihülfe von Wärme, um mit Kalkhydrat Ammoniak zu entwickeln. Auch ertheilt kaustisches Kali dem Gemisch nicht eher einen starken Ammoniakgeruch, als bis es erhitzt wird. Schwefelwasserstoff fällt daraus kaum eine Spur von Platin. Die Analyse, welche mit besonderer Sorgfalt angestellt worden zu sein scheint, stimmte vortrefflich mit der Formel $\overline{\mathrm{NH}}^4\ddot{\overline{\mathrm{N}}} + \mathrm{Pt\,Cl}\,\overline{\mathrm{NH}}^2$.

Wird die erwärmte Auflösung dieses Salzes in Wasser mit einer warmen Lösung von schwefelsaurem Natron vermischt, so schiesst beim Erkalten ein nadelförmiges Salz an, welches $\overline{\mathrm{NH}}^4\dddot{\mathrm{S}} + \mathrm{Pt\,Cl}\,\overline{\mathrm{NH}}^2$ ist. Dieses Salz wird auch erhalten, wenn man das salpetersaure mit verdünnter Schwe-

felsäure erhitzt. Es ist schwerlöslich in kaltem Wasser aber leichtlöslich in heissem. Die Auflösung dieses Salzes wird nicht eher durch salpetersauren Baryt oder Chlorbarium gefällt, als bis man eine andere Säure zugesetzt hat, die in dem neuen Salz die Stelle der Schwefelsäure ersetzen kann.

Vermischt man die Lösung des salpetersauren oder schwefelsauren Salzes in warmem Wasser mit Oxalsäure oder mit einem oxalsauren Salz, so bekommt man einen weissen, in Wasser unlöslichen Niederschlag, welcher $\bar{N}\bar{H}^4\ddot{\bar{C}} + Pt\,\bar{C}l\,\bar{N}\bar{H}^2$ ist. Das Salz kann durch Behandlung mit Schwefelsäure oder Salpetersäure wieder in schwefelsaures oder salpetersaures verwandelt werden.

Aus der warmen Auflösung des salpetersauren Salzes in Wasser fällt Chlornatrium ein weisses Pulver, welches $\bar{N}\bar{H}^4\bar{C}l + Pt\,\bar{C}l\,\bar{N}\bar{H}^2$ ist. In vielem kochenden Wasser kann es aufgelöst werden, worauf es daraus beim Erkalten in gelblichen durchsichtigen Octaëdern anschiesst. In kaltem Wasser ist es wenig löslich. Aus seiner warmen Auflösung fällt salpetersaures Silberoxyd Chlorsilber, während das salpetersaure Salz wiedergebildet wird. Zur vollständigen Abscheidung des Chlors aus diesem Salz ist Kochen mit überschüssigem Silbersalz erforderlich.

Über die Zusammensetzung dieser Salze hat Gros einige theoretische Beobachtungen angestellt, Die Richtigkeit der hier angeführten Formeln hält er durch die chemischen Verhältnisse der Salze vollkommen widerlegt, z. B. durch die Schwierigkeit, mit der Ammoniak durch stärkere Basen

aus ihnen entwickelt wird, und durch die Eigenschaft des schwefelsauren Salzes, vom Chlorbarium nicht gefällt zu werden, wenn man nicht Salpetersäure oder Salzsäure zusetzt. Die Ansicht, welche nach Gros am Besten mit ihrer chemischen Natur übereinstimmt, ist, anzunehmen, die Salzsäure, wasserhaltige Schwefelsäure, Salpetersäure oder Oxalsäure seien in diesen Salzen mit einer zusammengesetzten Basis verbunden, bestehend aus $Pt + Cl + 2N + 5H$, oder, wenn man lieber will, aus $Pt + Cl + 2N + 6H + O$, wobei die Sauerstoffsalze wasserfrei werden, während das salzsaure Salz Chlor enthält, verbunden mit dem sauerstofffreien Radical der oxydirten Basis. Liebig hat zu dieser Ansicht hinzugefügt, dass man diese Basen als aus $Pt + Cl + 2NH + 3H$ zusammengesetzt annehmen könne.

Die mit so vielem und so gegründeten Recht berühmte chemische Schule zu Giessen giebt nicht selten zu dem Vorwurf Anlass, dass sie sich gerne durch neue Theorien auszeichnen möchte, die aber häufig mehr von Geist und lebhafter Einbildungskraft, als von gründlicher Beurtheilung zeugen, und eine Art Poësie in der Wissenschaft ausmachen. So lange die angenommene, wunderlich zusammengesetzte Base nicht als solche für sich darstellbar ist, mangelt der Theorie aller Grund. Man könnte sonst auch sagen, dass die Salze bestehen aus 1 Atom Platinoxydulsalz (oder Platinchlorür) mit 1 Atom $2NH^3 + Cl$, wenn eine solche Verbindung bekannt und für sich darstellbar wäre. Es wäre wenigstens eine einfachere Erklärung. Wenn die Formel $NH^4 \ddot{S} + Pt\,Cl\,NH^2$ (welche für sich darstellbar sind) nicht genügend erklärt, warum das Salz nicht

durch Chlorbarium oder salpetersaure Baryterde gefällt wird, wird dies denn wohl im Geringsten leichter erklärbar, dadurch dass man Ammoniak, Wasser, Platinchlorür und Amid vereinigt zu einer einzigen Basis zusammenbringt? Die Salpetersäure und Salzsäure haben ja Verwandtschaft zu derselben Basis. Das schwefelsaure Salz müsste also mit den Barytsalzen die Bestandtheile wechseln. Die Ursache, warum dies nicht geschieht, kennen wir noch nicht, aber wie viel ist nicht entdeckt worden, wofür sich erst lange Zeit nachher die Erklärung fand und aus anderen Entdeckungen hervorging? Wenn man neue Ansichten wählt wegen Unzulänglichkeit der älteren, so hat man an die neugewählte, die im Übrigen richtig oder unrichtig sein mag, wenigstens die Anforderung zu machen, dass sie alle bis dahin bekannten und dahin gehörenden Erscheinungen erkläre; denn alte Mangelhaftigkeiten durch neue ersetzen, ist kein Gewinn für die Wissenschaft.

Schwefligsaures Platinoxyd.

Ich erwähnte im vorigen Jahresb. S. 199 eines farblosen Platinsalzes, welches aus Platinchlorid erhalten wird, wenn man dieses bis zur Farblosigkeit mit schwefliger Säure behandelt. Dieses Salz schien nach einer Untersuchung von Döbereiner*) schwefligsaures Platinoxydul zu sein, dessen entsprechendes Oxydsalz auch farblos ist, und von Döbereiner durch Behandlung von Platinoxyd mit schwefliger Säure hervorgebracht worden ist. Das Platinoxyd, welches aus Platinchlorid erhalten wird, indem man dieses mit kaustischem Natron behandelt, und nach dem

*) Journ. für pract. Chemie XV. pag. 315.

Auswaschen mit Salpetersäure das Natron auszieht, löst sich in schwefliger Säure ohne Farbe auf und giebt nach dem Verdunsten eine gummiähnliche Masse, die sowohl in Wasser als in Alkohol auflöslich ist. Wird sie in einer Retorte bis zum Glühen erhitzt, so liefert sie wasserhaltige Schwefelsäure und metallisches Platin. Vermischt man ihre Lösung mit einer Lösung von Goldchlorid, so fällt metallisches Gold nieder, worauf die Flüssigkeit Platinchlorid mit Schwefelsäure vermischt enthält. Wird ihre Lösung mit Zinnchlorür vermischt, so wird sie dunkelbraunroth, und es entwickelt sich schwefligsaures Gas. Diese Umstände weisen aus, dass sie $\dot{P}t\ddot{S}^2$ ist, oder neutrales schwefligsaures Platinoxyd. Sie verbindet sich sowohl mit den Sulfiten von anderen Basen zu Doppelsalzen, als auch mit basischen Oxyden zu basischen Salzen, die alle mehr oder weniger schwerlöslich in Wasser, farblos, und in der Luft unveränderlich sind. Von Schwefelsäure und Salzsäure werden sie nicht zersetzt.

Jodantimon.

Brandes*) hat gezeigt, dass das Jodantimon, erhalten durch Zusammenreiben von 22 Theilen Jod mit 64 Th. Antimon und nachherige Sublimation in einer Retorte, ein dunkles, granatrothes Liquidum giebt, welches zu einer beinahe zinnoberrothen, glänzenden Masse erstarrt. Wird diese mit Wasser behandelt, so bekommt man gelbes basisches Jodantimon und die Flüssigkeit wird braun, was zu beweisen scheint, dass diese Verbindung das Jod in einer Proportion enthält, die einem höheren Oxydationsgrade, als dem Antimonoxyd entspricht.

*) Dessen Archiv, Z. R. XIV. pag. 135.

Giraud*) destillirte $3\frac{1}{8}$ Th. chromsaures Kali mit $16\frac{1}{2}$ Th. Jodkalium und 7 Th. rauchender Schwefelsäure, und erhielt eine granatrothe rauchende Flüssigkeit von öliger Consistenz, die bei + 155° kocht und sich in ein granatrothes Gas verwandelt. Ihre Zusammensetzung ist nicht untersucht worden. Sie ist aller Wahrscheinlichkeit nach $CrJ^3 + 2\ddot{C}r$.

Jodchrom.

Bekanntlich gerathen Thonerde, Eisenoxyd und Chromoxyd und einige ihrer Salze, wenn man sie einer höheren Temperatur aussetzt, in eine Art von indifferentem Zustand, wobei sie für eine längere Zeit unlöslich in Wasser und unangreifbar für solche Reagentien, durch die sie in gewöhnlichem Zustand zersetzt werden, erscheinen. Dieser Zustand geht jedoch allmälig in den andern wieder über, und sie lassen sich allmälig auflösen und zersetzen. Dasselbe hat man an dem wasserfreien, sublimirten Chlorchrom, $CrCl^3$, bemerkt, und H. Rose**) hat dies durch neue Versuche bestätigt. Er bildet dieses Chlorchrom entweder aus Chromoxyd und Kohlenpulver durch Glühen in einem Strom von Chlorgas, oder aus gewöhnlichem, bei + 250° in einem Strom von luftfreiem Chlorgas getrockneten Chlorchrom, das darauf stärker darin erhitzt wird. Nach langer Aufbewahrung fängt es an sich zu lösen; aber bis dahin ist es so unangreifbar, dass man es mit Schwefelsäure destilliren und die Säure davon abdunsten kann.

Chlorchrom.

*) Journ. für pract. Chemie. XIV. pag. 121.

**) Poggendorff's Annal. XLV. pag. 183.

Analytische Methoden. Analyse der alkalihaltigen Silicate mit Fluorwasserstoffsäure.

Es ist bekannt, dass die Silicate durch Fluorwasserstoffsäure mit grosser Leichtigkeit zersetzt werden können, dass aber viele Chemiker die zur Bereitung und Aufbewahrung der Säure erforderlichen Gefässe von Gold oder Platin nicht besitzen. Ich habe in den vorhergehenden Jahresberichten verschiedene Methoden angeführt, um diese Analyse auszuführen, ohne dazu die Fluorwasserstoffsäure in Vorrath nöthig zu haben. Brunner*) hat eine neue Methode vorgeschlagen, die viel einfacher ist, als eine der bisher angegebenen. Man lässt sich eine Schale mit plattem Boden von Blei machen, die 6 Zoll im Durchmesser hat, und 2½ Zoll hoch ist. In der Mitte ist sie mit einer Vorrichtung versehen, um eine flache Schale von Platin zu tragen. Diese Vorrichtung kann auch lose sein und aus einem Ringe von Blei bestehen, der 1 bis 1½ Zoll im Durchmesser hat und auf 3 halbzollhohen Füssen ruht. Die Schale wird mit einem Deckel von Blei und mit einem Handgriff von Draht versehen. Will man ein Silicat mit Fluorwasserstoffsäure analysiren, so legt man es fein pulverisirt in eine flache Schale von Platin, z. B. auf den Deckel eines Platintiegels, dessen Stift man mit ein wenig Gold wasserdicht hat zulöthen lassen. In die Bleischale legt man ½ Zoll hoch Flussspathpulver, übergiesst dieses mit Schwefelsäure, befeuchtet das Mineralpulver schwach mit Wasser, setzt das Platingefäss auf den Ring, legt den Bleideckel darauf, und stellt eine kleine Oellampe unter die Bleischale. Das Ganze wird unter einen gut ziehenden Schornstein

*) Poggendorff's Annal. XLIV. pag. 134.

gebracht, oder in die freie Luft. 2 Grammen Pulver bedürfen ein Paar Stunden, um auf diese Weise zersetzt zu werden, auch ist es nöthig, dasselbe einige Mal umzurühren, wenn es nicht sehr dünn liegt, und auch mit einigen Tropfen Wasser zu befeuchten. Im Übrigen geschieht die Analyse durch Verwandlung des Rückstandes in schwefelsaures Salz.

Scheidung der Strontianerde von Baryterde und Kalkerde.

H. Rose*) hat gezeigt, dass die Strontianerde leicht von Baryterde und Kalkerde geschieden werden kann, wenn man zu ihrer gemischten Auflösung Cyaneisenkalium setzt, welches Tripelsalze von Baryterde und Kalkerde ausfällt, aber die Strontianerde nicht mit fällt, auch nicht aus concentrirten Lösungen. Wird dabei Campbell's Erfahrung (S. 261) in Anwendung gebracht, dass nämlich durch Sättigung der Flüssigkeit mit Kochsalz die Kalkerde vollständig niederfällt, so kann wenigstens der Kalkniederschlag darauf mit einer gesättigten Lösung von Kochsalz gewaschen, und die Scheidungsmethode vielleicht quantitativ werden.

Scheidung des Broms von Chlor bei Analysen.

Piria**) scheidet Chlor und Brom, z. B. bei der Analyse eines bromhaltigen Mineralwassers, auf die Weise, dass er aus der zurückbleibenden Salzmasse die Chlorüre und Bromüre mit Alkohol von den schwefelsauren Salzen auszieht und die Lösung verdunstet. Das Salz wird bis zur Trockne mit verdünnter Schwefelsäure destillirt, die übergegangene saure Flüssigkeit mit kohlensaurer Baryterde gesättigt, die Lösung eingetrocknet und mit wasserfreiem Alkohol behandelt, welcher das

*) Poggendorff's Annal. XLIV. pag. 445.

**) Journ. de Ch. med. Sec. Ser. IV. pag. 65.

Brombarium auflöst, und das Chlorbarium ungelöst zurücklässt. Ich habe diese Methode versucht: ist der Bromgehalt etwas bedeutend, so giebt sie eine ziemliche Approximation; ist er geringe, so kann danach das Brom nicht einmal entdeckt werden, weil das Chlorbarium in wasserfreiem Alkohol keineswegs absolut unlöslich ist. Er nimmt immer genug davon auf, um einen kleinen Bromgehalt zu verstecken.

Reactionen für die Salzbilder und ihre salzartigen Verbindungen.

E. Simon*) hat eine Tabelle ausgearbeitet, die eine Übersicht giebt von ungleichen Reactionen, welche durch Chlor, Brom und Jod, durch ihre Verbindungen mit Kalium und durch die Salze ihrer Säuren hervorgebracht werden. Da kein Auszug daraus gemacht werden kann, so muss ich darauf hinweisen.

Quantitative Scheidung des Jods von Chlor.

Lassaigne**) hat gezeigt, dass die sicherste Methode, um Jod aus einem Salzgemisch quantitativ zu scheiden, darin besteht, dass man es mit salpetersaurem oder salzsaurem Palladium fällt, welches $\frac{1}{400000}$ Jodkalium in einer Lösung noch anzeigt. Das Jodpalladium ist unlöslich und bei einem so geringen Jodgehalt wie der obige wird die Flüssigkeit erst nur braun, aber das Jodpalladium setzt sich doch nach 12 bis 16 Stunden daraus ab, und da es aus PdJ besteht, so lässt sich der Jodgehalt daraus leicht berechnen. Ich habe diese Methode versucht und finde sie zuverlässig und vortrefflich.

Scheidung des Fluors bei Mineralanalysen.

Regnault***) hat folgende Methode zur Schei-

*) Buchner's Repert. Z. R. XV. pag. 193.

**) Journ. de Chem. med. 2 S. IV. pag. 349.

***) Ann. de Ch. et de Phys. LXIX. pag. 73.

dung und quantitativen Bestimmung des Fluors bei Mineralanalysen angewandt: das Mineral wird durch Glühen mit kohlensaurem Natron zersetzt, die geglühete Masse mit Wasser ausgekocht, die Kieselerde und Thonerde durch Sättigung der Lösung mit Kohlensäuregas ausgefällt, die Flüssigkeit filtrirt, der Niederschlag gewaschen, das Durchgegangene mit ein Wenig von einer Lösung von Zinkoxyd in kohlensaurem Ammoniak vermischt und darauf die Lösung bis zur Trockne verdunstet. Das Zinkoxyd hält dann zurück, was von der Kieselerde und Thonerde zurückgeblieben war, wenn die Masse mit kochendem Wasser ausgezogen wird. Die erhaltene Lösung wird in einer Platinschale mit Salzsäure gesättigt und zur Austreibung der Kohlensäure 24 Stunden lang hingestellt. Darauf wird sie mit kohlensäurefreiem Ammoniak versetzt und mit Chlorcalcium gefällt; aus dem Gewicht des dadurch entstandenen Niederschlags wird der Fluorgehalt berechnet.

Scheidung des Mangans von Eisen, Nickel, Kobalt und Zink.

Wackenroder*) hat als Scheidungs-Methode des Mangans von Eisen, Nickel, Kobalt und Zink folgende angegeben: die gemischten Oxyde werden in Essigsäure aufgelöst, vermuthlich mit Anwendung eines grossen Überschusses von der Säure. Aus der Lösung werden alle durch Schwefelwasserstoff ausgefällt, ausser Mangan, oder man fällt die Lösung mit Ammoniumsulfhydrat, und zieht das Mangan mit verdünnter Essigsäure aus, welche die Sulfüre der anderen Metalle in keinem bemerkenswerthen Grade angreift.

*) Pharmac. Centralblatt, 1838. S. 673.

Scheidung des Bleioxyds von den Antimonsäuren.

Brunner *) hat angegeben, dass Bleioxyd un die Säuren des Antimons, die sich mit oxydirt Reagentien nicht scheiden lassen, mit Leichtigk durch Verbindung mit Schwefel geschieden we den können, wenn man sie mit Schwefelalk zusammenschmilzt, worauf Wasser die Verbindu des Schwefelantimons mit dem Schwefelalkali au zieht und das Schwefelblei zurücklässt, von den dann die Metalle auf den gewöhnlichen Weg abgeschieden werden und der Sauerstoffgehalt f beide berechnet werden kann. Er schlägt v das erhitzte Gemisch durch einen Strom v Schwefelwasserstoffgas zu Schwefelmetallen reduciren und darauf durch einen Strom v Salzsäuregas das Chlorantimon von dem Chlorbl abzudestilliren.

Dabei kann gefragt werden, ob nicht dasselb Resultat erhalten werde, wenn man Salzsäureg direct auf die Oxydverbindungen anwendet, od wenn diese mit Kochsalz und Schwefelsäure d stillirt würden, wobei schwefelsaures Bleiox mit saurem schwefelsauren Natron in der Retor zurückbliebe? Auch kann man fragen, ob d Hydrothionkali zur Scheidung der Oxyde nicht a nassem Wege angewandt werden könnte, wodur das Schmelzen mit Schwefelalkali, welches keinem Metalltiegel geschehen kann, vermieden würde, und wobei die Masse, wenn der Versuch in einem Porcellantiegel gemacht wird, nicht kieselerdefrei erhalten wird.

Brunner fand nach dieser Scheidungs-Methode, dass das Neapelgelb eine Verbindung von Bleioxyd

---

*) Poggendorff's Annal. XLIV. pag. 135.

it Antimonsäure ist. Eine besonders schöne robe von Paris war ein Gemisch von Schwefeldmium mit Bleiweiss.

Scheidung des Kupfers von Arsenik.

Brunner hat ferner angegeben, dass Hydroionammoniak nicht völlig das Arsenik aus arseniksaurem oder arsenigsaurem Kupferoxyd auszieht, d dass also diese Methode nicht zuverlässig sei. ber wenn beide Metalle mit Schwefelwasserstoff fällt, und der gewaschene und getrocknete Nierschlag mit der vierfachen Gewichtsmenge kohnsauren Kali's und der 8fachen Gewichtsmenge lpeters geglüht wird, so bekommt man arsenikures Kali, wenn das Gemisch mit Wasser beadelt wird, und reines Kupferoxyd bleibt unlöst zurück.

Analyse des Gusseisens und Stabeisens.

Die Bestimmung des Kohlenstoffgehalts im Eisen t eine Aufgabe, die man auf mehrfache Weise lösen versucht hat, welche aber niemals anders s approximationsweise geglückt ist. Im Verlauf s Winters $18\frac{37}{38}$ wurden auf Ersuchen des Präenten vom Bergcollegium unter meiner Leitung n den Herren L. Svanberg und Ullgren ehrere Sorten von Gusseisen und Stabeisen anasirt. Die Operations-Methode, welche dabei wählt wurde, schien zum Zweck zu führen, d soll daher in der Kürze angeführt werden.

Wird Eisen mit einer Lösung von Kupferlorid übergossen, so wird bekanntlich das Kupfer gen Eisen ausgetauscht. Dabei entsteht keine asentwickelung, und der Gehalt des Eisens an ohlenstoff, Phosphoreisen, Arsenikeisen, Kiesel, Kieselsäure verwandelt u. s. w., bleibt mit dem efällten Kupfer vermischt übrig.

Für die Analyse wird das Gusseisen in kleine

Stücke zerschlagen, das geschmeidige Eisen am besten in Gestalt von Dreh- oder Feilspänen angewandt. Das Puddeleisen, welches mit Schlacken vermischt ist, und wovon die Schlackentheile beim Feilen oder Drehen abgesondert werden, wendet man in kleinen Stücken an. Ist die Kupferlösung frei von überschüssiger Salzsäure, so bildet sich kein Chlorür, besonders wenn zugleich Wärme vermieden wird. Wenn die Farbe der Flüssigkeit ausweist, dass das Kupfer beinahe ausgefällt ist, wird die Kupferchloridlösung erneuert, oder krystallisirtes Kupferchlorid zugesetzt. Wenn dann auch in gelinder Wärme kein Kupfer mehr gefällt wird, so lässt man das Gemisch noch 24 Stunden stehen, um sicher zu sein, dass alles Eisen aufgelöst worden ist *). Man hat nun 2 Wege zu wählen.

---

*) Die Anwendung von Kupferchlorid zur Entdeckung eines Kohlenstoffgehalts in Metallen ist von grossem Werth. So ist es z. B. schwer, einen Gehalt an Kohlenstoff im Kupfer zu entdecken, weil sowohl Salpetersäure als auch ein Gemisch von Salzsäure und chlorsaurem Kali die Kohle mit dem Kupfer oxydirt. Aber wenn das Kupfer mit Salzsäure und Kupferchlorid behandelt wird, so bleibt die Kohle zurück, nachdem sich das Kupfer zu der schwarzen intermediären Chlorverbindung aufgelöst hat. Karsten hat mir mitgetheilt, dass er auf diese Weise Kohle in mehreren Proben des im Handel vorkommenden Nickels gefunden habe, so wie auch in mehreren Hüttenproducten, z. B. im Kupferrohstein. In einer Eisensau, welche sich bei der Zugutemachung des Eisens aus einer alten Schlackenhalde gebildet hatte, und welche silberweiss war, von blättrigem Bruch und von 7,17 specif. Gewicht, fand er 1,891 Kohle, 8,871 Silicium, mit geringen Mengen von Schwefel, Aluminium u. s. w., und 87,623 Procent Eisen.

1. Bei geschmeidigem Eisen, welches eine leicht verbrennliche Kohle absetzt, wird die Masse, so wie sie ist, abfiltrirt. Die Filtrirung geschieht nicht durch Papier in einem gewöhnlichen Trichter, sondern in einem weiten Rohr von Glas, welches an einem Ende etwas ausgezogen ist. In das ausgezogene Ende wird ein Pfropf von reinem Platinschwamm eingesetzt, der vorher mit Schwefelsäure ausgekocht, gewaschen und geglüht worden ist. Auf diesen bringt man in das Rohr die Masse, und, nachdem die Flüssigkeit durchgelaufen und alles in das Rohr eingespült worden ist, wird sie gewaschen, erst mit Wasser, dann mit Salzsäure und am Ende wieder mit Wasser. Die Masse wird in dem Rohr getrocknet, was langsam geschieht, wenn man nicht eine Vorrichtung hat, um das Rohr mittelst Körken in einem Metallgefäss zu befestigen, welches zur Aufnahme der Körke mit Öffnungen versehen ist. In dieses Gefäss wird dann Wasser gegossen, so dass das Rohr davon bedeckt wird, und das Wasser zum Kochen gebracht, während Luft mit Hülfe eines Saugapparats durch das Rohr geleitet wird.

Das Rohr wird nun heraus genommen, mit dünnem Blech von Eisen oder Platin umwickelt, und die Masse in einem Strom von Sauerstoffgas erhitzt, wobei das Kupfer und die Kohle oxydirt werden. Das Gas, welches man über die glühende Masse streichen gelassen hat, leitet man durch Chlorcalcium, fängt es dann über Quecksilber auf, und bestimmt den Kohlensäuregehalt darin nach der Vorschrift, welche ich in meinem Lehrbuche der Chemie, dritte Auflage, Bd. VII. S. 628-629, gegeben habe.

2. Beim Gusseisen, welches bedeutende Mengen von Graphit zurückläst, ist es nicht möglich, auf diese Weise die Kohle zu verbrennen. Deshalb wählt man hier folgenden Ausweg: Nachdem das Eisen sich aufgelöst hat, digerirt man die rückständige Masse mit Salzsäure und Kupferchlorid, bis sich das Kupfer aufgelöst hat, und nur noch Kohle, Kieselerde u. s. w., übrig sind, ein Ausweg, der auch beim geschmeidigen Eisen in Anwendung gebracht werden kann. Dann wird die Masse in den eben erwähnten Filtrir-Apparat gebracht, von Kupferchlorid mit Salzsäure und von Salzsäure mit Wasser abgewaschen, und darauf das Rohr auf die angeführte Weise getrocknet.

Die Kohlenmasse, welche nun zurückbleibt, besteht aus Graphitblättchen und Kohle, die mit dem Eisen chemisch verbunden gewesen war und durch die Verbindung des Eisens mit Chlor abgeschieden wurde. Diese Kohle ist nicht reine Kohle: in dem Augenblicke, worin sie abgeschieden wurde, verbindet sich wenigstens ein Theil davon mit den Bestandtheilen des Wassers. Wenn daher diese Masse der trocknen Destillation im luftleeren Raum unterworfen wird, so liefert sie Producte der trocknen Destillation, es ist also nicht möglich, sie durch Trocknen bei + 100° in atmosphärischer Luft oder bei noch höherer Temperatur in Wasserstoffgas, in dem Zustande zu bekommen, dass ihr Verlust beim Brennen in einem offenen Gefäss den Kohlenstoffgehalt mit einiger Zuverlässigkeit ausweise. Zu diesem Zweck muss sie in Sauerstoffgas verbrannt werden, was in demselben Rohr auf gleiche Weise, wie mit dem Kupfergemisch, geschieht. Das Gas wird

von der Kohle durch ein Rohr mit Chlorcalcium geleitet und dann über Quecksilber aufgefangen. Aber dass auf diese Weise auch der Graphit verbrenne, grenzt an das Unmögliche; man unterbricht daher die Operation, nachdem das Glühen im Sauerstoffgas eine Weile fortgedauert hat. Man hat nun eine Masse, die aus Kohle und unverbrennlichen Stoffen besteht, welche durch anhaltendes Brennen im offenen Platintiegel bei völligem Rothglühen von Kohle befreit werden können, wobei dann der Verlust den Kohlenstoffgehalt richtig ausweist. Der Platinschwamm, in dessen Theile sich Kohle eingehüllt hat, wird auch hineingelegt. Daher muss er vorher gewogen werden, um sein Gewicht dann abrechnen zu können. Wenn dieser Verlust dem Kohlengehalt zugerechnet wird, welcher aus dem erhalten wird, welchen Kali aus dem aufgesammelten Sauerstoffgas aufgenommen hat, so bekommt man den Kohlengehalt und einen ungefähren Begriff von dem, welcher mit dem Eisen chemisch verbunden, und wie viel als Graphitblättchen im Gusseisen eingeschlossen war. Genau wird das Resultat nicht, weil etwas von den Blättchen im Sauerstoffgas oxydirt wird.

Man kann auch die von Gusseisen zurückbleibende Kohle mit chlorsaurem Kali und Kochsalz verbrennen, nach Art einer organischen Analyse, wobei der ganze Gasgehalt über Quecksilber aufgesammelt wird. Aber die Verbrennung des Graphits geschieht langsam, und glückt auf diese Weise nicht immer sicher.

Der verbrannte Rückstand von Stabeisen besteht aus Kupferoxyd und Kieselsäure, so wie auch, wenn Puddeleisen analysirt wird, aus aller der

Schlacke, welche dieses einschliesst und wovon ein Theil schon während der Operation zersetzt worden ist. Das Kupferoxyd wird in verdünnter Salpetersäure oder Salzsäure aufgelöst, wobei die Kieselerde und das Unzersetzte von der Schlacke zurückbleibt, woraus dann die Kieselerde mit kochendem kohlensaurem Kali oder Natron ausgezogen wird. Die Schlacke wird so leicht durch Säuren zersetzt, dass man, nach Svanberg's Versuchen, ihren Gehalt in einem damit gemischten Eisen auf keine andere Weise richtig bestimmen kann, als durch Vergleichung der Menge des Wasserstoffgases, die es weniger als reines Eisen entwickelt.

Der durch Verbrennung von Kohle befreiete Rückstand von Gusseisen wurde mittelst Fluorwasserstoffsäure oder durch Glühen mit kohlensaurem Alkali analysirt. Wenn das Gusseisen auch Schlackentheile enthält, so kann man hier damit anfangen, die freie Kieselsäure durch Kochen mit kohlensaurem Natron auszuziehen. Bei allen diesen Versuchen ist es recht schwierig, die Kieselerde aus der eingemischten Schlacke zu scheiden, denn das, was von der Schlacke zersetzt wird, lässt Kieselerde übrig, die dem Eisen angehört zu haben scheint, und ein Theil von der Kalkerde der Schlacke wird mit dem Kupferchlorür in der Salzsäure aufgelöst.

Es verdient versucht zu werden, nach dem Ausziehen des Eisens mit Kupferoxyd aus dem gewaschenen Kupfergemisch die Kieselerde, welche sich in Gestalt von Silicium auf Kosten des Kupfers oxydirt hat, mit kochendem kohlensauren Natron

ausznziehen. Ein solcher Versuch ist noch nicht angestellt worden.

Der Schwefel wird im geschmeidigen Eisen und im Gusseisen entdeckt, und seiner Menge nach auf die Weise bestimmt, dass man z. B. 10 Grammen Eisen in Salzsäure auflöst in einem passenden Gasentwickelungsapparate, aus dem das Gas durch ein Absorptionsrohr der Art geleitet wird, wie es **Liebig** zur Sättigung des Alkohols mit Chlorgas beschrieben hat, in welches man eine sehr verdünnte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, die mit Ammoniak vermischt ist, gegossen hat. Gegen das Ende wird Wärme angewandt, um die Einwirkung der Säure auf das Eisen zu vollenden. Bei langsamer Gasentwickelung wird aller Schwefelwasserstoff von der Flüssigkeit eingesogen, die jedoch auch von schwefelfreiem Eisen einen schwarzen Niederschlag von Kohlensilber absetzt, herrührend von der Kohle, die bei der Auflösung mit dem Wasserstoff weggeht. Der schwarze Niederschlag wird abgeschieden und mit Salpetersäure behandelt und, nachdem er völlig aufgelöst worden ist, das Silber durch Salzsäure ausgefällt, so wie die Schwefelsäure durch Chlorbarium. Die filtrirte Lösung wird auf einen möglichen Gehalt an Arsenik geprüft, der jedoch gewöhnlich ungelöst bleibt in Gestalt von Arsenikeisen, gleichwie der Phosphor in Gestalt von Phosphoreisen zurückbleibt.

Die Eisenlösung, welche sich bei dem Versuche gebildet hat, wird von dem Ungelösten abfiltrirt, und dieses wohl ausgewaschen. Das Durchgegangene wird mit Salpetersäure gekocht, was jedoch eine unsichere Oxydations-Methode ist,

oder besser durch im Überschuss hineingebrachtes Chlorgas in Chlorid verwandelt, und darauf das Eisenoxyd durch fortgesetzte Digestion mit kohlensaurem Bleioxyd ausgefällt. Die Lösung wird abfiltrirt, im Wasserbade zur Trockne verdunstet, und das Zurückbleibende mit Alkohol von 0,86 welcher das Chlorblei ungelöst zurücklässt und die Salze von Alkali, Kalkerde, Mangan, Kobalt, Nickel, u. s. w. aufnimmt, im Fall sie vorhanden sind, welche dann nach gewöhnlichen Vorschriften aufgesucht und von einander geschieden werden. In dem Niederschlage mit dem kohlensauren Bleioxyd sucht man Titanoxyd, Manganoxyd und Thonerde. Wenn die Oxydirung des Eisens mit Chlor geschieht, so wird das Manganoxyd durch das kohlensaure Bleioxyd ausgefällt, aber das Oxydul bleibt in der Lösung, wenn Salpetersäure angewandt worden war.

Was Salzsäure von dem Eisen ungelöst zurücklässt, wird mit Salpeter und kohlensaurem Natron gemischt, und im Silbertiegel bis zur völligen Oxydation geglüht. In der mit Salpetersäure gesättigten und zur Abscheidung der Kieselsäure abgedunsteten Lösung der Salzmasse sucht man Arseniksäure, Phosphorsäure, Vanadinsäure, Titansäure, die hauptsächlich mit der Kieselerde zurückgeblieben sind, Molybdänsäure u. s. w.

Analyse der Schwefelmetalle.

Kersten*) hat sich mit Erfolg des von mir vorgeschlagenen Gemisches von Salzsäure und feingeriebem chlorsauren Kali, in kleinen Portionen zugesetzt, bedient, um damit Schwefelmetalle und Metalle zu oxydiren und aufzulösen, und zwar

*) Privatim in einem Briefe mitgetheilt.

zur Analyse der natürlichen Schwefelmetallverbindungen, wobei der Schwefel schnell und leicht in Schwefelsäure verwandelt wird; er hat dabei die bemerkenswerthe Erfahrung gemacht, dass fein pulverisirter Schwefelkies durch Kochen mit chlorsaurem Kali ohne Zusatz von Säure vollkommen zersetzt wird; dabei verwandelte sich der Schwefel in Schwefelsäure und das Eisen blieb als Eisenoxyd ungelöst zurück.

Apparate. Spirituslampen.

Batka*) hat ein Paar Spirituslampen beschrieben, in Betreff welcher ich auf seine Abhandlung hinweisen muss, da sie ohne Zeichnung nicht verstanden werden können.

Brunner**) hat auf eine, für die gewöhnlichen Spirituslampen mit doppeltem Luftzuge nöthige Verbesserung aufmerksam gemacht, darin bestehend, dass man den Spiritusbehälter von der Flamme entfernt, wodurch dem Übelstande vorgebeugt wird, dass der Behälter, wie es oft der Fall ist, erhitzt wird und mehr Spiritus, als nöthig ist, verbraucht wird. Er hat eine Zeichnung einer solchen von Fuchs erfundenen Spirituslampe mitgetheilt.

Die einfachste Einrichtung für eine solche Spirituslampe ist, meiner Ansicht nach, dass man einen ähnlichen Behälter für constantes Niveau, wie er bei gewöhnlichen Oellampen gebräuchlich ist, anwendet, indem man ihn auf der einen Seite nahe an den Tragstab der Lampe stellt, wovon ein Rohr zu dem Behälter des Dochts, 6 bis 7 Zoll auf der anderen Seite, geht.

---

*) Poggendorff's Annal. XLIII. pag. 183.

**) Das. XLIV. pag. 152.

Trocken-Apparat.

Brunner hat ferner einen Trockenapparat beschrieben, welcher eine Glasflasche mit weiter Öffnung ist, die man mit einem eingeschliffenen Stöpsel versehen hat. Auf dem Boden derselben befindet sich eine Schicht von Chlorcalciumstücken. Entweder stellt man einen ähnlichen Träger hinein, wie bei dem Apparate zur Analyse mit Fluorwasserstoffsäure, oder man hängt einen Tragring von der Mitte des Glasstöpsels darin auf. In diesen Ring wird eine Schale oder ein Tiegel gesetzt, worin sich die Substanz befindet, welche getrocknet werden soll. Die verschlossene Flasche kann man dann einer jeden beliebigen Temperatur aussetzen. Anstatt des Chlorcalciums kann nach Umständen auch Kalihydrat oder Schwefelsäure in die Flasche gebracht werden. Dieser kleine Apparat ist ganz vortrefflich.

Mineralogie.

Breithaupt[*]) hat seine Bestimmungen des specif. Gewichts von Mineralien fortgesetzt. Die Liste umfasst dieses Mal 17, in Betreff welcher ich auf die Abhandlung verweisen muss.

Specifisches Gewicht von Mineralien.

Derselbe unermüdliche Mineralog[**]) hat die Wissenschaft mit 8 Mineralien bereichert, die, wenigstens dem Namen nach, neu sind, nämlich:

Trombolith (von θρομβος, erstarrt), ein amorphes, opalartig gebildetes phosphorsaures Kupferoxyd von Retzbanja in Ungarn. Specif. Gew. = 3,38 bis 3,4. Es ist grün, undurchsichtig, und von muschligem glasglänzendem Bruch. Nach **Plattner's** Analyse scheint es $\dot{C}u^2\dddot{\dot{P}} + 16\dot{H}$ zu sein.

Trombolith.

Allomorphit, ein mit beinahe 2 Procent schwefelsauren Kalks verunreinigter schwefelsaurer Baryt, grössere Warzen bildend in einer Ochergrube bei Unterwirbach im Fürstenthum Schwarzburg.

Allomorphit.

Anauxit (von αναυξης, was nicht grösser wird), aus der Gegend von Bilin, in Gängen von verwitterter vulkanischer Gebirgsart, gleicht im Ansehen dem Pyrophyllit, schwillt aber nicht so wie

Anauxit.

*) Journ. für pract. Chemie XIV. pag. 445.

**) Das. XV. p. 321.

dieser auf, und blättert sich ab beim Erhitzen, wovon der Name abgeleitet ist. Es ist an den Kanten durchscheinend, dunkelgrünweiss, aus feinen Körnern zusammengesetzt, deren Bruch blättrig ist, von 2,264 bis 2,267 specif. Gew. Enthält 55,7 Procent Kieselerde, 11,5 Proc. Wasser, der Rest ist Thonerde, Talkerde und Eisenoxydul.

Polyhydrit. *Polyhydrit*, ein Silicat von Eisenoxyd, von Breitenbrunn in der Nachbarschaft von Schwartzenberg im Erzgebirge. Es ist leberbraun, hat Glasglanz, ist undurchsichtig. Specif. Gewicht = 2,1 bis 2,142. Sein Wassergehalt beträgt 29,2 Proc.

Serbian. *Serbian* oder *Miloschin*, bildet ein ausgehendes Lager in einem Gebirgsabhange bei Rudnjak in Serbien. Es ist blau oder blaugrün, matt, bekommt durch Reiben Glanz, ist undurchsichtig, von muschligem Bruch, 2,131 specif. Gewicht, und zerfällt in Wasser mit Knistern. Es enthält hauptsächlich Thonerde, weniger Kieselerde, Chromoxyd, eine Spur von Talkerde, und 22,8 Procent Wasser.

Violan. *Violan*, ein Silicat von Thonerde, Talkerde, Kalkerde, vielem Eisenoxydul und Natron, welches mit manganhaltigem Epidot bei St. Marcel in Piemont vorkömmt. Es hat Wachsglanz, ist tief veilchenblau, amorph, undurchsichtig, von unebenem fast muschligem Bruch, spröde, von 3,233 specif. Gewicht, verändert nicht sein Ansehen beim Glühen, und kann bei noch höherer Temperatur zu einem klaren Glas geschmolzen werden.

Tombazit. *Tombazit*, ein Arseniknickel, mit ein wenig Schwefel und kleinen Spuren von Eisen oder Kobalt, welcher in der Grube Freudiger Bergmann

bei Klein-Frisa in der Nähe von Lobenstein im Voigtlande vorkömmt. In der Farbe ist es dem Magnetkies ähnlich, bisweilen grünbraun angelaufen. Er giebt einen schwarzen Strich, zeigt Zeichen von hexaëdrischer Krystallisation mit deutlichen Durchgängen, ist spröde, nicht magnetisch, von 6,637 specif. Gewicht.

Leberblende.

Leberblende, ein meistentheils wachsgelbes Mineral, welches in der Grube Hochmuth bei Geier im Erzgebirge, im Himmelreich-Erbstollen bei Herbstgrund, zwischen Marienberg und Wolkenstein, und in Cornwall vorkommt. Die Farbe variirt zwischen erbsengelb und nelkenbraun. Es ist durchscheinend, giebt einen farblosen oder gelbgrauen Strich, bildet trauben- oder nierenförmige Conglomerate, hat muschligen Bruch und 3,7 bis 3,78 specif. Gewicht. Es riecht beim Zerschlagen hepatisch. Nach Plattner's Versuchen soll das Mineral Zink-Sulfocarbonat sein, aus dem Grunde, weil es Zink, Schwefel und Kohlenstoff enthält. Beim Erhitzen im Kolben decrepitirt es und giebt Wasser nebst ein wenig Schwefel, riecht anfangs nach Schwefelwasserstoff, und darauf nach Steinkohlentheer, worauf die Probe grau ist. Von Salzsäure wird es bei $+ 15^{0}$ mit Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Die im Kolben geglühete Probe löst sich in Salpetersäure mit Zurücklassung von Schwefel und Kohle, von welcher letzterer der Schwefel absublimirt werden kann. So viel man aus den angeführten von Plattner angestellten Versuchen schliessen kann, besteht dieses Mineral aus Schwefelzink, gebildet auf nassem Wege und innig vermischt mit Erdpech oder einer ähnlichen kohlenstoffhaltigen Ver-

bindung, denn zu der Vermuthung, dass
felkohlenstoff enthalte, geben die Vers
Grund, zumal sich der Schwefelkohl
seinen Verbindungen mit den Sulfure
gentlichen Metalle unverändert abdestil

Volborthit. Unter dem Namen *Volborthit* (nach
decker Dr. Volborth so genannt) h
ein neues Mineral beschrieben, welch
nadinsaurem Kupferoxyd in noch unb
Sättigungsgrade besteht. Es bildet
bene Krystallnadeln, die in Warz
mengewachsen sind. Es ist in Splitt
scheinend, giebt einen gelbgrünen Stri
3,55 specif. Gewicht. Es wird sch
Glühen, giebt ein wenig Wasser, sc
dem Löthrohre und verwandelt sich bei
Feuer in eine graphitähnliche Schlacke
auf der Kohle ausbreitet und hier und
körner zeigt. Mit Soda wird das Kup
blicklich reducirt und vanadinigsaures I
bildet.

Warwickit. Shepard**) hat ein neues Mineral
ben, welches in einem Dolomitbruch in
Orange County, New-York, mit den
bruch gewöhnlichen Mineralien: Chondı
nelstein, Spinell, u. s. w. vorkömmt.
Warwickit genannt, welcher Name nicht
selt werden muss mit Varvicit (Jahre
S. 166), der wasserhaltigen Verbindun
Atom Mangansuperoxyd mit 1 Atom Man
von Warwickshire in England. Das ne

*) Journ. für pract. Chemie XIV. pag. 52.

**) Silliman's American. Journ. XXXIV. pa

ral ist längst bekannt gewesen, aber für Hypersthen gehalten worden. Es ist krystallisirt, oft in ½ Zoll dicken Krystallen, deren Form ein schiefes rhombisches Prisma ist mit 93° bis 94° zwischen M und M. Es hat einen vollkommenen Durchgang, der parallel ist mit der längeren Diagonale. Seine Farbe ist dunkel theerbraun bis eisengrau. Die Bruchfläche hat zuweilen perlartigen Metallglanz und eine kupferrothe Farbe, die weniger glänzende Bruchfläche hat Glasglanz. Es giebt einen chocoladefarbigen Strich, ist durchscheinend in dünnen Kanten mit rothbrauner Farbe. Specif. Gewicht = 3,29. Es scheint eine Verbindung von titansaurem Eisenoxyd und titansaurem Manganoxydul zu sein, verunreinigt durch die Fluorverbindungen derselben Metalle. Shepard hält es für wahrscheinlich, dass es das Fluortitanat von diesen Basen sei, aber dafür ist die Quantität des Fluors zu geringe, zumal sie sich nur bei Löthrohrversuchen zu erkennen gab. In einem Fluortitanat ist sowohl das Titan als auch das Radical der Base mit Fluor verbunden.

Gigantholit.

Vor einigen Jahren wurde von Nordenskjöld bei Tammala in Finnland ein Mineral entdeckt, dem er den Namen *Gigantholit* gab, wegen der Grösse seiner Krystalle. Ein Krystall in der Gruppe, welche ich von diesem Mineral erhielt, hatte 2½ Zoll im Durchmesser. Dieses Mineral hat viele Ähnlichkeit mit den härteren Varietäten der Talkarten, und besonders mit dem Fahlunit. Es ist von dem Grafen Trolle Wachtmeister*) beschrieben und analysirt worden. Die Krystalle

*) Kongl. Vetenskaps-Academiens Handlingar. 1837. p. 136.

bilden gerade, 12seitige Prismen, mit 150° Neigung gegen einander, und matten Seitenflächen, die oft aussehen, als wäre der Krystall aus dickeren und dünneren 12seitigen Tafeln zusammengeleimt, die nicht immer genau über einander passten. Sie haben einen Blätterdurchgang, in dessen Richtung sie sich mit ebenen Flächen spalten lassen, die einen metallähnlichen Glanz haben, und deren Farbe zwischen grau und gelb spielt, wovon aber ersteres die Hauptfarbe ist. Auswendig ist die Farbe stahlgrau, ins Bräunliche. Auf dem Querbruch wird es von dem Nagel geritzt, aber nicht auf den Seiten. Beim Glühen giebt es Wasser, welches ein wenig Ammoniak enthält. Die Analyse gab:

	Gefunden	Berechnet	Sauerstoffrelation
Kieselsäure	46,27	45,11	6.
Thonerde	25,10	25,10	3.
Eisenoxyd *)	15,60	15,15	
Talkerde	3,80	3,80	
Manganoxydul	0,89	0,89	1.
Kali	2,70	2,70	
Natron	1,20	1,20	
Wasser	6,00	6,60	1.
Fluor, eine Spur	—	—	
	101,56.		

Der Rechnung liegt folgende Formel zu Grunde:

$$\left.\begin{matrix} f \\ M \\ mg \\ K \\ N \end{matrix}\right\} S^3 + 3AS + Aq.$$

*) In der Formel zu Oxydul reducirt; von seiner Aufnahme als Oxyd hängt der Überschuss in der Analyse ab.

Die theoretische Formel ist: $\dot{R}\ddot{Si} + \ddot{Al}\ddot{Si} + \dot{H}$ *).

Deweylit.

Thomson**) hat ein Mineral von Amerika, ohne genauer bestimmten Fundort, beschrieben, welches er *Deweylit* genannt hat. Es ist hell weissgelb, amorph, von splittrigem Bruch, harzglänzend, leicht zu pulverisiren. Specif. Gew. 2,2474. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

Kieselerde	41,42
Talkerde	25,53
Natron	6,25
Thonerde	4,47
Ceroxyd	3,57
Wasser	19,86.

Bekannte Mineralien. Diamant.

Zu der in der physikalischen Abtheilung S. 37 bereits angeführten Structur des Diamants habe ich hier noch Folgendes hinzuzufügen:

Parrot***) hat einen im Ural gefundenen Diamant aus der Sammlung der Gräfin Porlier untersucht, in welchem eine schwarze Masse eingeschlossen ist, die wie Kohle aussieht. Parrot schliesst daraus, mit wenig Wahrscheinlichkeit, dass der Diamant sich auf vulkanischem Wege gebildet habe, und dass dieser schwarze Fleck Kohle sei, die nicht zu Diamant krystallisirt wäre.

Zinkblende.

Damour****) hat eine rothe Zinkblende von

---

*) In der Abhandlung sind die Formeln unrichtig abgedruckt, was ich hier berichtige, da ich für die Richtigkeit des Abdrucks in den Abhandlungen der Academie verantwortlich bin.

**) Journ. für pract. Chemie XIV. pag. 39.

***) Neues Jahrbuch für Mineralogie, u. s. w. 1838. Heft 5. S. 540.

****) Journ. für pract. Chemie XIII, pag. 354.

Nuissière bei Beaujeu untersucht, worin er 1,136 Procent Kadmium fand.

Schwefelkies, Verwitterungs-Producte desselben.

Scheerer*) hat die Producte von verwitterndem Schwefelkies untersucht, welcher sich an einem alten Arbeitsort im Alaunschiefer bei Modum in Norwegen fand. Die hauptsächlichste Masse ist dunkelbraun und besteht aus 80,43 Eisenoxyd, 6,00 Schwefelsäure und 13,57 Wasser $= 2\dddot{\overline{Fe}}{}^{7}\dddot{S} + 21\dot{\overline{H}}$. Sie dürfte wohl als ein Gemenge von basischem Salz mit dem Hydrat $\dddot{\overline{Fe}}{}^{2} + \dot{\overline{H}}{}^{3}$, anzusehen sein. Ein geringerer Theil ist hellgelb, tropfsteinartig, und besteht aus 49,37 Eisenoxyd, 5,03 Natron, 32,47 Schwefelsäure, und 13,13 Wasser, er ist ein basischer Eisenoxyd-Natron-Alaun $= \dot{Na}\dddot{S} + 4\dddot{\overline{Fe}}\dddot{S} + 9\dot{\overline{H}}$. Ein dritter Theil ist Gyps, welcher zeigt, wohin die Schwefelsäure von allem Schwefel ihren Weg genommen hat.

Rothgülden.

Wöhler**) hat gezeigt, dass das Rothgülden mit Leichtigkeit analysirt werden kann durch Erhitzen, zuerst in einem Strom von Wasserstoffgas und, nachdem aller Schwefel weggeführt ist, in einem Strom von Chlorgas. Lichtes Rothgültigerz, worin das Antimon durch Arsenik vertreten ist, kann durch Zusammenschmelzen von $3\acute{Ag}$ mit $\overline{As}'''$ künstlich nachgebildet werden; sie verbinden sich unter Feuererscheinung zu einer geschmolzenen, nach dem Erkalten cochenillrothen, durchscheinenden Masse. Auch diese wird durch Wasserstoffgas zersetzt. So lange die Masse geschmolzen ist, gehen Schwefelwasserstoff und Arsenik mit

*) Poggendorff's Annalen XLV. pag. 138.

**) Annal. der Pharmacie XXVI. pag. 157.

Leichtigkeit weg, aber am Ende bleibt das Silber mit 1 Procent Arsenik zurück, von dem das Arsenik, wenigstens in Glas, nicht abgetrieben werden kann. Auch Blei-Hyposulfantimonit (Zinkenit) lässt sich beim Erhitzen in Wasserstoffgas in Antimonblei verwandeln, wiewohl reiner Bleiglanz durch Wasserstoffgas nicht zersetzt wird.

Selenquecksilber.

In Mexico bei San Onofre im Bergdistrikte Mineral del Monte hat man ein Quecksilbererz gefunden, das einen braunrothen Zinnober enthält, woraus man Quecksilber zu gewinnen beabsichtigt. Davon sind Stufen nach Berlin gekommen, die H. Rose untersucht, und aus 1 Atom Selenquecksilber mit 4 Atomen Schwefelquecksilber bestehend gefunden hat.*)

Das Selen ist ferner bei Hildburghausen gefunden worden. Kersten hat 3 daher erhaltene Mineralien untersucht, wovon 2 nach den Formeln Cu Se + 2Pb Se und Cu Se + 4Pb Se zusammengesetzt waren, und das dritte, welches dem Grün-Bleierz gleicht, ist selenigsaures Bleioxyd. Kersten hat das Selen ferner in den Kupferoxydulkrystallen von Rheinbreitbach und in dem Kupferpecherz von Hildburghausen gefunden.

Eisenrose.

Die für krystallisirtes Eisenoxyd gehaltene sogenannte Eisenrose aus der Schweitz ist von v. Kobell**) analysirt worden, der sie aus 82,49 Eisenoxyd, 4,84 Eisenoxydul und 12,67 Titansäure zusammengesetzt gefunden hat.

Agat. Farbe desselben.

Turpin***) sucht zu beweisen, dass die Farbe

*) Briefliche Mittheilung.

**) Journ. für pract. Chemie XIV. pag. 409.

***) Comptes rendus, 1838, 1 Sem. pag. 256.

des Agats und Karneols von *Protococcus kermesinus* herrührt, welches bei der Bildung dieser Mineralien in die Kieselgelée, die darauf zu Agat und Karneol erhärtete, eingeschlossen worden sei. Diese kleinen Pflanzenkörper sollen zuweilen mit dem Microskop ganz deutlich unterschieden werden können. Da man weiss, dass diese Quarzarten Infusionsthierchen in allen Stadien der Entwickelung einschliessen, so ist es sehr wahrscheinlich, dass auch Pflanzenstoffe darin gefunden werden können.

Sassolin. Erdmann*) hat gezeigt, dass das, was man Sassolin genannt, und für natürliche Borsäure angesehen hat, ein saures Ammoniaksalz davon ist. Als es in Alkohol gelöst, und die Lösung mit Platinchlorid versetzt wurde, fiel Platinsalmiak nieder, 3,18 Procent Ammoniak vom Gewicht des Sassolins entsprechend. Das Ammoniak kann auch durch Hitze ausgetrieben werden, so wie auch mit Kalihydrat, welches beim Zusammenreiben damit einen starken Ammoniakgeruch daraus entwickelt.

Olivin. Lappe**) hat einen Olivin von Grönland untersucht, der in keiner basaltischen Gebirgsart vorzukommen scheint, sondern zusammen mit Magneteisenstein, Strahlstein, Glimmer und Bitterspath. Er bestand aus:

Kieselerde	40,001
Talkerde	43,089
Eisenoxydul	16,213
Nickeloxyd, Manganoxydul .	0,540
Thonerde	0,060
Kupfer	Spuren
	99,912

*) Journ. für pract. Chemie. XIII. pag. 72.
**) Poggendorff's Annal XLIII. pag. 669.

Er ist also gleichartig mit dem von vulkanischen Gebirgsarten herstammenden.

Kupfersilicat.

Damour *) hat ein braunes Kupfersilicat aus Sibirien untersucht, welches bestand aus:

Kieselerde . .	17,7
Eisenoxyd . .	49,2
Kupferoxyd .	12,0
Wasser . . .	20,6.

Es war also ein Gemenge von wasserhaltigem basischen kieselsauren Kupferoxyd mit basischem kieselsauren Eisenoxyd. Damour hält es für ein Gemenge von Supersilicat $\dot{C}u^3\ddot{S}i^4 + 12\dot{H}$ mit Eisenoxydhydrat, was sicher eine unrichtige Ansicht ist.

Eisenoxydulsilicat.

Das von Glocker Stilpnomelan benannte Mineral von Obergrund bei Zuckmantel im östreichischen Schlesien, ist von Rammelsberg **) analysirt worden. Die amorphe Beschaffenheit des Minerals und die variirenden Resultate, welche es bei verschiedenen Analysen gaben, weisen aus, dass es keine constante Zusammensetzung hat und fremde Einmengungen enthält. Eine von den Analysen gab:

Kieselerde	46,167
Eisenoxydul . . .	35,823
Talkerde	2,666
Thonerde	5,879
Kali mit Natron .	0,750
Wasser	8,715.

Wenn die Thonerde darin die Kieselerde ersetzt und die Talkerde das Eisenoxydul, so kann es hauptsächlich als $fS^3 + Aq$. angesehen werden.

*) Journ. für pract. Chemie XIII. pag. 351.

**) Poggendorff's Annal. XLIII. pag. 127.

Giesekit.

Tamnau *) hat es wahrscheinlich zu machen gesucht, dass der sogenannte Giesekit von Grönland dasselbe Mineral wie Nephelin und Eläolith sei; die äusseren Umstände sprechen dafür. Der Giesekit ist von Stromeyer mit $8\frac{1}{4}$ Procent Verlust analysirt worden, und wenn dieser Natron gewesen ist, so haben sie auch eine ganz analoge Zusammensetzung.

Natron-Spodumen.

Hagen **) hat den Natron-Spodumen, Breithaupt's Oligoklas, von Arendal untersucht, und dabei dasselbe Resultat erhalten, wie ich von dem vom Danviksberg (Jahresb. 1826 S. 226) erhielt. Ich habe nachher dasselbe Mineral von Ytterby analysirt, und stelle hier das Resultat daneben:

	H.	B.
Kieselerde . .	63,51	61,55
Thonerde . .	23,09	23,80
Talkerde . . .	0,77	0,80
Kalkerde . . .	2,44	3,18
Natron	9,37	9,67
Kali	2,19	0,38.

Die Formel $= \dot{R}\dddot{S}i + \dddot{A}l\dddot{S}i^2$, oder: $\left.\begin{matrix}N\\K\\C\\M\end{matrix}\right\} = S^3 + 3AS^2$.

Natrolith und Cancrinit.

G. Rose hat das blaue Fossil von Miask untersucht, welches *Cancrinit* genannt worden ist, nach dem russischen Finanz-Minister Grafen Cancrin. Er hat gefunden, dass es die Zusammensetzung des Natroliths hat ***), und dass seine Zusammen-

*) Poggendorff's Annal. XLIII. pag. 149.

**) Das. XLIV. pag. 329.

***) Briefliche Mittheilung.

setzung am richtigsten durch die Formel $\text{Na}\,\text{Cl} + \text{Na}^3\ddot{\text{Si}} + \ddot{\text{Al}}\ddot{\text{Si}}$ ausgedrückt wird.

Einen Beweis für die Richtigkeit dieser Formel fand er in der Analyse eines anderen, zugleich mit dem vorhergehenden im Ilmengebirge vorkommenden, bis jetzt unbemerkten Minerals, welches zwar derb ist, aber sehr deutliche Durchgänge hat, die parallel mit den Seiten eines regulären sechsseitigen Prismas sind. In diesem Mineral, welches keine Benennung erhalten hat, ist das Chlornatrium des ersteren durch 1 Atom kohlensaure Kalkerde ersetzt, so dass das Mineral aus $\dot{\text{Ca}}\ddot{\text{C}} + \text{Na}^3\ddot{\text{Si}} + \ddot{\text{Al}}\ddot{\text{Si}}$ besteht.

Comptonit.

Melly *) hat den Comptonit analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

Kieselerde . .	37,00
Thonerde . . .	31,07
Kalkerde . . .	12,60
Natron	6,25
Wasser	12,24.

$= NS + 2CS + 9AS + 6Aq$. Er ist sehr nahe mit dem Thomsonit verwandt, der nach meiner Analyse (Jahresb. 1823 S. 96) $NS + 3CS + 12AS + 10Aq$. ist; schreibt man die Formel $\left.\begin{matrix}N\\C\end{matrix}\right\}S + 3AS$, so unterscheiden sich beide nur durch ungleiche Wasseratome.

Gmelinit.

Connell **) hat den Gmelinit von Antrim in Irland, den Hydrolith der englischen Mineralogen, analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

---

*) Journ. für pract. Chemie XIV. pag. 511.

**) Das. XIV. pag. 49.

Kieselerde . .	48,56
Thonerde. . .	18,05
Kalkerde . . .	6,13
Natron	3,85
Kali	0,39
Eisenoxyd . .	0,11
Wasser. . . .	21,66,

entsprechend der Formel: $\left.\begin{matrix}C\\N\\K\end{matrix}\right\}S^3 + 3AS^2 + 7Aq.$

Idokras. Hess *) hat unter seiner Leitung von Ivanov den Idokras von Slatoust analysiren lassen, und aus diesen Analysen das Resultat gezogen, dass der Idokras und Granat nicht gleiche Zusammensetzung haben, also gerade das Gegentheil von dem was Magnus dargelegt hat. Wenn die Formel des Granats $\dot{R}^3\ddot{S}i + \ddot{A}l\ddot{S}i$ ist, so ist die des Idokrases $2\dot{R}^3\ddot{S}i + \ddot{A}l\ddot{S}i$.

Varrentrapp hat darauf unter Rose's Leitung dasselbe Mineral analysirt, und folgende ist eine Vergleichung der Analysen von Ivanov, Magnus und Varrentrapp vom Idokras von Slatoust:

	Ivanov	Magnus	Varrentrapp
Kieselerde . .	37,079	37,178	37,55
Thonerde . .	14,159	18,107	17,88
Kalkerde . . .	30,884	35,790	35,56
Eisenoxydul .	16,017	4,671	6,34
Talkerde . . .	1,858	2,268	2,62,

was bei den beiden letzteren mit der Granatformel übereinstimmt. Varrentrapp hat ausserdem die

*) Poggendorff's Annal. XLV. pag. 341 und 343.

von Magnus gemachte Entdeckung bestätigt, dass das specif. Gewicht des Idokrases durch Schmelzen von 3,346 zu 2,94 vermindert wird (Jahresb. 1832 S. 203).

Diallag.

Regnault*) hat den Diallag und die Bronzite von Traunstein bei Salzburg, Piemont, Gulsen in Steiermark, vom Ural, und von Ulten in Tyrol analysirt, die alle das von Köhler schon vor 10 Jahren erhaltene Resultat seiner vortrefflichen Arbeit über diese Mineralien (Jahresb. 1830 S. 200) bestätigen, dass sie nämlich von, in ungleichen Proportionen gemischten, Silicaten von Kalkerde, Talkerde, Eisenoxydul und Manganoxydul bestehen, in welchen die Kieselerde zweimal so viel Sauerstoff als die Base enthält und in den meisten durch kleine Quantitäten Thonerde ersetzt wird. Regnault fand in allen Wasser von 1,6 bis zu 3,32 Procent.

Lepidolith und Lithionglimmer.

Regnault**) hat dabei zwei Arten von Lithionglimmer analysirt, nämlich rosenfarbenen Lepidolith aus einem Kaolin, der in der Porcellanfabrik zu Wien angewandt wird, und einen gelben Glimmer, dessen Fundort nicht angegeben ist. Er fand darin:

	Lepidolith	Gelber Glimmer
Kieselerde	52,40	49,78
Thonerde	26,80	19,80
Manganoxyd	1,50	—
Eisenoxyd	—	13,22
Kali	9,14	8,79
Lithion	4,85	4,15
Fluor	4,40	4,24
	99,09.	100,06.

*) Annal. de Ch. et de Phys. LXIX. pag. 66.

**) Das. LXIX. pag. 72.

In dem einen von diesen ist die Thonerde durch ein wenig Manganoxyd substituirt, in dem andern durch ziemlich viel Eisenoxyd, wodurch die Farbe von beiden bestimmt worden ist. In beiden ist der Sauerstoffgehalt der Alkalien zusammen 1, der Thonerde und der Metalloxyde zusammen 3, und der Kieselerde 6, aber wegen der Unbestimmtheit, in welcher Verbindung sich das Fluor befinde, liess sich keine Formel aufstellen, zumal da seine Quantität keinem einfachen Sauerstoffäquivalent eines Bestandtheils oder zusammengerechneter Bestandtheile entspricht. Ich habe im Vorhergehenden Regnault's Bestimmungsmethode des Fluors angeführt.

Arfvedsonit. Der Amphibol von Grönland, welchen Brooke*) zuerst als eine eigne Art bestimmte, den man aber nachher, auf Anlass sowohl der Winkelmessungen von Mitscherlich, als auch der Analyse von Arfvedson, mit dem Amphibol wieder vereinigt hatte, ist von v. Kobell auf's Neue analysirt worden. Er fand bei Anwendung der von ihm erfundenen Skale für die ungleiche Schmelzbarkeit der Mineralien (Jahresb. 1839 S. 212), dass der Arfvedsonit viel leichter schmelzbar war, als andere Amphibole, was ihn zur Analyse desselben veranlasste, aus der sich dafür die folgende Zusammensetzung herausstellte, die ich mit Arfvedson's Analyse vergleiche:

---

*) Journ. für pract. Chemie. XIII. pag. 1.

	Kobell	Arfvedson
Kieselerde	49,27	41,81
Thonerde	2,00	12,14
Eisenoxydul	36,12	19,50
Natron mit Spuren von Kali	8,00	—
Kalkerde	1,50	11,55
Talkerde	0,42	11,20
Manganoxydul	0,62	1,47
Chlor	0,24	
	98,17	97,67.

Arfvedson hat dasselbe Mineral analysirt, was Mitscherlich gemessen hatte und welches von Brooke an Arfvedson gesandt worden war. Es ist also offenbar, dass es nicht dasselbe Mineral war, welches v. Kobell untersucht hat.

Das von v. Kobell analysirte Mineral giebt die Formel:

$$\left.\begin{matrix} N \\ C \\ M \\ mg \end{matrix}\right\} S^3 + 3fS^2,$$

die der Formel des Amphibols analog ist. Durch den Natrongehalt erweist es sich als eine eigne Species, für welche v. Kobell vorschlägt, den Namen *Arfvedsonit* beizubehalten, als Erinnerung an den Entdecker des Lithions.

Der Arfvedsonit kömmt mit Eudialith und Natrolith vor. Seine Zusammensetzung ist der des Krokydolits so ähnlich, dass v. Kobell vermuthet, dass dieser nur ein asbestartiger Arfvedsonit sei.

Achmit.

v. Kobell*) giebt an, dass er bei einer Ana-

*) Journ. für pract. Chemie XIV. pag. 412.

lyse des Achmits 3,25 Procent Titansäure gefunden habe, die er sowohl aus der Kieselerde erhielt, wenn diese in kochendem kohlensauren Natron wieder aufgelöst wurde, als auch aus dem Eisenoxyde, wenn dessen Lösung, nach der Reduction mit Schwefelwasserstoff zu Oxydulsalz, mit kohlensaurer Kalkerde behandelt wurde, wobei die Titansäure sich abschied.

Tantalit. Th. Thomson*) hat den Tantalit von Bodenmais und von Middletown in Connecticut in N. Amerika analysirt, welcher letztere kürzlich von Torry entdeckt worden ist. Er hat für die Tantalite ein zu geringes specif. Gewicht, nach Thomsons Wägung nämlich 4,8038, während das von dem von Bodenmais 6,038 ist. Die Analysen geben:

	Middletown	Bodenmais
Tantalsäure . . .	73,90	79,65
Eisenoxydul . . .	15,65	14,00
Manganoxydul .	8,00	7,55
Feuchtigkeit . .	0,35	0,05
	97,90	101,25

Der von Bodenmais enthielt ausserdem ½ Procent Zinnoxyd. Die Ursache des ungleichen specif. Gewichts, welches um ⅛ abweicht, ist nicht einzusehen. Thomson nennt den ersteren *Torrelit* und berechnet seine Formel zu $\dot{M}n^2\ddot{\overline{T}}a + 2\dot{F}e^2\ddot{\overline{T}}$, und den letzteren *Columbit*, und berechnet für diesen die Formel $\dot{M}n\ddot{\overline{T}} + \dot{F}e^2\ddot{\overline{T}}$. Im vollen Widerspruch hiermit hat Dana**) die Krystallfor-

*) Journ. für pract. Chemie XIII. pag. 217.

**) Sillimans Am. Journal XXXII. pag. 149.

men von diesen beiden Tantaliten und von dem von Haddam verglichen und ihre Formen und Winkel gleich gefunden, mit dem Unterschiede, dass der letztere gewöhnlich vierseitig zugespitzt ist, während die beiden ersteren einen grossen Theil der Endspitze durch eine Fläche ersetzt haben. Das specif. Gewicht des Tantalits von Middletown fand Dana = 5,948 bis 5,95, und des von Bodenmais = 6,038.

Der Tantalit ist ausserdem von Shepard *) in Gestalt von kleinen, 12seitigen Prismen gefunden worden, in Begleitung von hemitropischem Zinnerz bei Beverly in Massachusets in Nordamerika.

Chromsaures Bleioxyd.

Johnston **) hat angegeben, dass rothes molybdänsaures Bleioxyd nicht molybdänsaures, sondern chromsaures Bleioxyd sei, welches also dimorph wäre, und in der neuen Form isomorph mit molybdänsaurem Bleioxyd. G. Rose ***) hat dies untersucht und gefunden, dass die Verbindung molybdänsaures Bleioxyd ist, gefärbt durch sehr wenig chromsaures Bleioxyd.

Calstronbarit.

Shepard ****) hat unter dem Namen *Calstronbarit* ein Mineral von Scoharie N. Yersey beschrieben, welches aus einer Verbindung von schwefelsaurer Baryterde mit kohlensaurer Strontianerde und kohlensaurer Kalkerde = $\mathrm{Ca}\dot{\mathrm{C}} + \mathrm{Sr}\dot{\mathrm{C}} + 2\dot{\mathrm{Ba}}\ddot{\mathrm{S}}$ besteht; es enthält 12,15 kohlensaure Kalkerde, 22,3 kohlensaure Strontianerde und 65,55 schwe-

*) Sillimans Am. Journal XXXIV. pag. 402.

**) L. and E. Phil. Mag. XII. p. 387.

***) In einem Briefe mitgetheilte Angabe.

****) Sillimans Am. Journal XXXIV. pag. 161.

felsaure Baryterde. Es hat ein blättriges Gefüge, entsprechend einem geraden rhombischen Prisma. Es kömmt in secundärem Kalkstein mit kohlensaurer Strontianerde vor.

Emmonit.

Thomson*) hat unter dem Namen *Emmonit* ein Mineral von Massachusets beschrieben, welches kohlensaure Strontianerde ist, in der ein Theil durch kohlensaure Kalkerde ersetzt ist.

Schwefelsaure Thonerde.

Rammelsberg**) hat die natürliche schwefelsaure Thonerde analysirt, welche im Lignit zu Kolosoruk bei Bilin in Böhmen vorkommt. Sie besteht wie gewöhnlich aus $\ddot{A}l\,\dddot{S}^3 + 18\dot{H}$.

Eisenoxydul-Alaun.

Derselbe Chemiker hat ferner zwei Arten von Haarsalz oder Federalaun untersucht, die eine von Bodenmais und die andere aus den Quecksilbergruben bei Moersfeld in Zweibrücken. Sie geben:

	Bodenmais	Moersfeld
Schwefelsäure	35,710	36,025
Thonerde	12,778	10,914
Eisenoxydul	0,667	9,367
Manganoxydul	1,018	—
Kalkerde	0,640	—
Talkerde	0,273	0,235
Kali	0,324	0,434
Wasser	47,022	43,025.
	98,432	100,100.

Der letztere ist offenbar $= \dot{F}e\,\dddot{S} + \ddot{A}l\,\dddot{S}^3 + 24\dot{H}$, verunreinigt durch eine kleine Menge von Kali und Magnesia-Alaun, und er würde ganz in Kali-

*) Journ. für pract. Chemie XIII. pag. 235.

**) Poggendorff's Annal. XLIII. pag. 129.

Alaun verwandelt werden, wenn man darin Eisenoxydul und Talkerde durch Kali ersetzte. Aber der erstere ist ein Gemisch von schwefelsaurer Thonerde mit Eisenoxydul-Alaun, Talkerde-Alaun, Manganoxydul-Alaun, und Kali-Alaun.

Manganoxydul-Alaun.

Apjohn*) hat ein natürliches Salz analysirt, welches ein 20 Fuss mächtiges Lager bei Algoa Bay, ungefähr 100 schwed. Meilen nördlich vom Cap in Afrika, ausmacht. Es bildet eine amiantähnliche, seideglänzende Masse, von dem Geschmack und der Löslichkeit des Alauns. Es bestand aus:

Schwefelsäure . . .	32,79
Thonerde	10,65
Manganoxydul . . .	7,33
Bittersalz	1,08
Wasser	47,60
	99,45.

$= \dot{M}n\dot{\dddot{S}} + \dddot{A}l\dddot{S}^3 + 24\dot{H}$, wobei ein geringer Theil Manganoxydul durch Talkerde ersetzt ist **).

Basisches schwefelsaures Kali-Eisenoxyd.

Rammelsberg***) hat ein schwefelsaures Eisenoxydsalz untersucht, welches unter dem Lignit bei Kolosoruk in Gestalt einer derben, ochergelben Masse vorkommt, woraus Wasser nichts auflöst. Dieses Mineral besteht aus:

Eisenoxyd	46,736
Schwefelsäure.	32,111
Kali	7,882
Kalk	0,643
Wasser mit einer Spur von Ammoniak	13,564

*) Poggendorff's Annal. XLIV. pag. 472.

**) Dieses Salz ist ohne Zweifel dasselbe, welches bereits 1833 von Hausmann u. Stromeyer ausführlich beschrieben und analysirt worden ist. Vrgl. Jahresb. 1835. p. 198. W.

***) Das. XLIII. pag. 132.

was ungezwungen die Formel $\dot{K}\dddot{S} + \dddot{\bar{F}}\dddot{S} + 9\dot{\bar{H}}$ giebt, oder ganz dieselbe Verbindung, welche ich vorhin, als von Scherer unter den Zersetzungsproducten des Schwefelkieses in dem Modumer Alaunschiefer gefunden, angeführt habe, mit dem Unterschied, dass da das Kali durch Natron ersetzt ist.

Steinkohlen, Lignit und Torf.

Regnault *) hat eine ausführliche Untersuchung der Brennmaterialien aus dem Mineralreiche angestellt. Er hat sie auf dieselbe Weise, wie Richardson (Jahresb. 1839 S. 238) verbrannt und die Quantität der einfachen Bestandtheile verschiedener französischer und deutscher Anthracite, Steinkohlen, Lignite bestimmt. Seine Resultate stimmen im Ganzen mit denen von Richardson überein. Es würde hier zu weitläufig werden, seine Zahlen aufzuführen, in Betreff derer ich auf seine Abhandlung verweisen muss.

Eigenthümliche Steinkohle von Fünfkirchen in Ungarn.

Vor einigen Jahren empfahl ein ungarischer Arzt, Polya, ein Heilmittel gegen Herpes, welches von ihm aufgefunden, und Anthrakokali genannt worden ist. Dieses Mittel wird auf die Weise bereitet, dass Steinkohle von Fünfkirchen in Ungarn und zwar von der Sorte, welche daselbst Schwarzkohle genannt wird, so fein wie möglich pulverisirt, und in krystallisirtes, vorher zum Schmelzen erhitztes Kalihydrat eingemischt wird so lange sich noch etwas auflöst. Man bekommt dann eine schwarze Masse, die sich in Wasser ohne einen anderen Rückstand löst, als was im Überschuss zugemischt worden ist. Diese

---

*) Annal. der Pharmacie XXV. pag. 246; und in Annal. des Mines XII. pag. 161 — 260.

Lösung enthält nun das Heilmittel Anthrakokali. Viele andere Steinkohlenarten zeigten dieses Verhalten nicht, was ausweist, dass die Schwarzkohle von Fünfkirchen von einer anderen Natur ist, als die gewöhnliche Steinkohle, vermuthlich im Ganzen den schwarzen in kaustischem Kali löslichen Rückständen gleichend, welche nach der Destillation verschiedener Pflanzensäuren, z. B. der Weinsäure, erhalten werden, wenn man die Masse gegen das Ende nicht über + 250° bis 300° erhitzt. Buchner[*]) hat gezeigt, dass eine Steinkohle von derselben Art auch in der Gegend von München vorkommt. Es ist klar, dass es von wissenschaftlichem Interesse ist, diese Steinkohlenarten zu unterscheiden, und dass eine chemische Untersuchung der Constitution der löslichen von wissenschaftlichem Werth ist.

Schererit.

Bekanntlich kommt eine Art Bergtalg, Schererit genannt, bei Utznach in Braunkohlenlagern in unveränderten Holzstämmen vor. Dieser ist von Kraus[**]) genauer untersucht worden. Dieser krystallinische Körper schmilzt bei + 114° und kann dann in einem offenen Gefäss allmälig in Gestalt einer wolligen Masse sublimirt werden. Wird er dagegen in einer Retorte der trocknen Destillation unterworfen, so fängt er bei + 160° an Blasen zu geben, bei + 200° geräth er ins Kochen und wird zersetzt, anfangs geht ein farbloses Oel über, dann kommt ein gefärbter und am Ende ein schwarzer Theer, und in der Retorte bleibt Kohle zurück.

---

*) Buchner's Repert. Z. R. XIII. pag. 385.

**) Poggendorff's Annal. XLIII. pag. 141.

Der Schererit ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, woraus er beim Erkalten die Lösung in der Wärme gesättigt war, ganz und gar in feinen Blättern anschiess gegen ist er leichtlöslich in Äther und fette In Kali ist er unlöslich. Von Schwefelsäu er aufgelöst, aber geschwärzt. Salpetersä ihn unverändert auf und Wasser fällt ihn in Gestalt eines weissen krystallinischen E Er ist geruchlos, auch in Dampfform. I Analyse durch Verbrennung wurde er zus gesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Atome	Be
Kohlenstoff	92,08	92,90	1	9
Wasserstoff	7,40	7,44	1	

Er ist also CH, oder wenigstens beste Atom aus einer gleichen Anzahl von Atom Kohlenstoff und Wasserstoff, wie z. B. das I

Wird der Schererit so lange destillirt, ein farbloses Destillat giebt, so bekommt n Liquidum, in welchem sich krystallinische pen absetzen. Kraus fand, dass hier, gle bei dem Aetherol, das flüssige und das ange sene gleiche Zusammensetzung haben, n 87,6 Kohlenstoff und 11,4 Wasserstoff (V 1 Procent), und berechnet dieses zu C^2H^3. Formel entspricht 89,1 Kohlenstoff und 10,9 serstoff, was von dem Resultat sehr versch zu sein scheint, zumal das Destillat bestehen aus vielen Atomen von jedem Element, C $C^{10}H^{18}$, u. s. w., was sich wohl durch sein s Gewicht in Gasform ausmitteln lässt.

Erdharze. Johnston hat verschiedene Erdharze u sucht.

*Hatchetin**) kommt mit Eisenerz in Glamorganshire vor. Es ist gelblich, durchscheinend, bildet dünne, perlmutterglänzende Scheiben, hat Wachsconsistenz, fühlt sich fettig an, ist ohne Geruch, und 0,916 specif. Gewicht. Es schmilzt bei 40°,5, riecht dann wie Fett, und kann bei mässig regirtem Feuer unverändert überdestillirt werden. Bei langer Verwahrung an der Luft schwärzt es sich; wird es dann geschmolzen, so schwimmt das Geschwärzte ungeschmolzen. Von Alkohol, auch kochendem, wird es wenig aufgelöst. Wird es bis zur Sättigung in kochendem Aether aufgelöst, so erstarrt die Flüssigkeit beim Erkalten, und besteht dann aus feinen Fäden (Prismen), die auskrystallisirt sind. Der erkaltete Aether enthält wenig aufgelöst. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt es beim Kochen. Von kochender Salpetersäure wird es wenig verändert. Bei der Verbrennungs-Analyse wurde es bestehend gefunden aus CH.

Hatchetin.

*Middletonit***) kommt in Kohlengruben zu Middleton bei Leeds vor. Er bildet theils $\frac{1}{16}$ Zoll dicke Scheiben zwischen den Kohlen, theils kleine kugelförmige Massen, so gross wie Erbsen. Er ist rothbraun und im Durchsehen tief roth, hart, spröde, leicht zu Pulver zu schaben, welches braun ist. Er besitzt Harzglanz, ist geruch- und geschmacklos, und hat 1,16 specif. Gewicht. Er schwärzt sich in der Luft und sieht dann wie Steinkohle aus, hat aber einen anderen Glanz, als diese. Er verträgt + 210° ohne zu schmel-

Middletonit.

*) Journ. für pract. Chemie XIII. pag. 438.

**) Das. XIII. pag. 436.

zen und ohne zersetzt zu werden, kann angezündet werden und brennt dann wie ein Harz; in der trocknen Destillation wird er zersetzt. Alkohol, Aether und Terpenthinöl ziehen sehr wenig davon aus. Von kochender Schwefelsäure wird er zerstört. In kochender Salpetersäure erweicht er, schmilzt, löst sich auf unter Entwickelung von rothen Dämpfen, und giebt eine braune Lösung, die sich beim Erkalten braun trübt, und noch mehr von einer braunen Substanz fallen lässt, wenn sie mit Wasser vermischt wird. Er wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . . .	86,738	20	86,506
Wasserstoff . . .	8,046	22	7,780
Sauerstoff . . .	5,216	1	5,714.

Ozokerit.

Ozokerit *) von einem neuen Fundort, in der Steinkohlengrube von Urpeth bei New-Castle-upon-Tyne. Er hat ungefähr dieselben Eigenschaften, wie der aus der Moldau, aber er ist weicher und schmieriger, und hat dieselbe Zusammensetzung CH. Der Ozokerit soll auch in der Kohlengrube Linlithgow in Schottland vorkommen.

Retinasphalt.

Retinasphalt **) aus dem Lignitlager bei Bovey, kommt in grösseren und kleineren Stücken von erdigem Ansehen und Bruch vor, selten leicht und glänzend. Man findet darin eine Menge von kleinen Kohlenstreifen, die unter dem Microscop eine vierseitige Höhlung zeigen und wie in Kohle umgeänderte Überreste von den Nadeln einer Pinusart aussehen. Der Retinasphalt kann geschmol-

*) Journ. für pract. Chemie. XIV. pag. 226.

**) Das. pag. 437.

zen und angezündet werden, brennt dann mit leuchtender, rusender Flamme, schwach aromatischem Geruch und Zurücklassung einer weissen Asche, die aus Kieselerde und Thonerde besteht. Ein Theil von diesem Erdharz ist löslich in kochendem Alkohol, ein anderer, ebenfalls brauner Theil ist darin unlöslich, aber er gleicht nicht dem Asphalt, wie Hatchett angab, der dieses Erdharz zuerst beschrieb. Dieser unlösliche Theil schmilzt nicht beim Erhitzen, aber er kann angezündet werden, worauf er mit Flamme verbrennt. Die von Johnston analysirte Probe enthielt 59,32 Procent eines in Alkohol löslichen Harzes, und 40,68 Proc. eines in Alkohol unlöslichen, von dem 27,45 verbrennlich und 13,23 Asche waren.

Das mit kochendem Alkohol ausgezogene Harz hat folgende Eigenschaften. Es ist hellbraun und harzähnlich, riecht bei +100° harzähnlich, fängt bei +121° an zu schmelzen, ist vollkommen flüssig bei +155°,6, geräth bei +205° ins Kochen und wird zerstört. Es ist schwerlöslich in kaltem Alkohol, leichtlöslich in Aether. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . . .	77,414	21	77,171
Wasserstoff . .	8,508	28	8,400
Sauerstoff . . .	14,678	3	14,429

Das Harz der Pinusarten ist $C^{20}H^{30}O^{2}$ (Jahresb. 1837 S. 255); bei der Bildung aus Terpenthinöl $C^{20}H^{32}$, in der Luft entsteht auf Kosten von 2 Atomen Wasserstoff aus dem Oel 1 Atom Wasser während der Rückstand 2 Atome Sauerstoff aufnimmt. Wenn bei der fortschreitenden Veränderung des Harzes noch 2 Atome Wasserstoff auf

Kosten der Luft in Wasser verwandelt werden, und der Rückstand statt dessen 1 Atom Kohlenoxyd aufnimmt, so entsteht $C^{21}H^{28}O^{3}$, welches die Zusammensetzung des hier untersuchten Harzes ist. Johnston glaubt, dass sich dieses Kohlenoxyd auf Kosten eines in höherer Temperatur zerstörten Colophoniums gebildet haben könne.

Johnston hat gefunden, dass es sich mit Basen verbinden kann, aber er hat diese Verbindungen in Alkohol, worin sie etwas löslich sind, hervorzubringen gesucht, wodurch er verhindert wurde, zu einem bestimmten Resultat zu kommen; es wurden die Verbindungen mit Silberoxyd, Bleioxyd und Kalkerde hervorgebracht. Sie sind braun, pulverförmig. Die Silberverbindung gab 41,78 bis 43,5 Procent Oxyd, nach der Rechnung hätten 41,1 erhalten werden sollen. Die Kalkverbindung enthielt 10,312 Procent Kalk, entsprechend der Formel $2Ca + 3C^{20}H^{28}O^{3}$, die 10,242 Kalk voraussetzt. Die Verbindung war durch Vermischung einer Lösung des Harzes in Alkohol mit einer Lösung von Chlorcalcium in Alkohol dargestellt, und musste also Harz in Überschuss enthalten. Die Alkalien geben mit dem Harze lösliche Verbindungen, die sich aus der Flüssigkeit niederschlagen, wenn diese mehr Alkali enthält als das Harz sättigen kann. Mit dem Harzalkali diese Verbindungen zur Analyse darzustellen, wurde nicht versucht.

Elastisches Erdharz *) aus der Grube Odin in Derbyshire wurde zusammengesetzt gefunden aus:

*) Journ. für pract. Chemie XIV. pag. 442.

Kohlenstoff . .	85,474
Wasserstoff . .	13,283
Sauerstoff . . .	1,243,

woraus man also einsieht, dass die Analyse von Henry d. J. (Jahresb. 1827 S. 233) in hohem Grade unrichtig gewesen ist, da nach dieser Angabe der Sauerstoff fast die Hälfte vom Gewicht des Harzes ausmachte. Mit Wasser und Alkohol ausgekochtes, elastisches Erzharz wurde zusammengesetzt gefunden aus:

Kohlenstoff . .	84,385	83,671
Wasserstoff . .	12,576	12,535
Sauerstoff . . .	3,039	3,794.

Erhärtete Stücke von diesem Harz enthielten:

Kohlenstoff . .	85,958	86,177
Wasserstoff . .	12,342	12,423
Sauerstoff . . .	1,700	1,400.

Guayaquilit.

Guayaquilit *) nennt Johnston ein Erdharz, welches bei Guayaquil in S. Amerika grosse Lager bilden soll. Es ist blassgelb, undurchsichtig, leicht zu pulverisiren, schmeckt bitter, erweicht bei + 70° und schmilzt bei + 100°, ist zähe und klebrig während des Erkaltens; erstarrt ist es halbdurchsichtig, aber dunkler von Farbe. Bei der trocknen Destillation wird es zersetzt. Wasser löst etwas davon auf. Von Alkohol wird es leicht aufgelöst, die Lösung ist intensiv bitter und setzt bei langsamer Verdunstung blassgelbe, prismatische Kryställe ab. Specif. Gewicht = 1,092.

Es wird leicht von Kalihydrat aufgelöst, weniger leicht von kaustischem Ammoniak. Die Lösungen sind gelb. Die Alkohollösung dieses Erd-

*) L. and E. Phil. Mag. XIII. pag. 329.

harzes, welche blassgelb ist, wird durch einige Tropfen Ammoniak dunkelrothbraun. Die Alkohollösung giebt mit Silberlösung anfangs keinen, aber nach einer Weile einen geringen und dunklen Niederschlag, der durch zugesetztes Ammoniak vermehrt und schwarz wird. Dieses Erdharz wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	76,665	20	76,783
Wasserstoff . .	8,174	26	8,148
Sauerstoff . . .	15,161	3	15,069

Johnston hat die Silberoxydsalze desselben untersucht und gefunden, dass sie in mehreren ungleichen Verhältnissen hervorgebracht werden. Der Niederschlag mit Ammoniak aus einem Gemisch der Alkohollösung des Harzes mit salpetersaurem Silber gab: 75,57 Procent Silberoxyd $= \dot{A}g^4 + C^{20}H^{26}O^3$; mit Alkohol gekocht gab diese Verbindung ein darin lösliches Silbersalz, welches beim Erkalten mit brauner Farbe niederfiel, und 14,94 Procent Silberoxyd enthielt $= \dot{A}g + 4C^{20}H^{26}O^3$, und eine dritte, direct gefällte Verbindung gab 26,888 Procent Silberoxyd $= \dot{A}g + 2C^{20}H^{26}O^3$.

Bergtheer. Schrötter *) hat einen Bergtheer beschrieben, der in Ungarn auf einer Wiese, in der Nachbarschaft von mächtigen Steinkohlenlagern, mit Wasser hervorkommt, und welcher im Orte als Wagenschmier gebraucht wird. Er soll aus $C^5H^{11}O^2$ bestehen. Er löst sich schwierig aber vollkommen in Alkohol, aus der Lösung setzen sich kleine

*) Neues Jahrb. für Mineralogie. Mai 1838. S. 547.

Krystalle ab, die nicht untersucht worden sind. Bei der trocknen Destillation wird er zerstört. Von flüchtigen Ölen, von Säuren und Alkalien wird er aufgelöst. Wird er in einer Retorte lange einer Temperatur von + 100° ausgesetzt, so destillirt ein farbloses Öl ab, und am Ende bleibt eine kohlschwarze Substanz zurück. Diese wurden nicht untersucht, wiewohl sie die eigentlichen Bestandtheile dieses Bergtheers zu sein scheinen. Einige wenige Versuche wurden über den Einfluss der Schwefelsäure auf das Öl angestellt, dessen Zusammensetzung, so wie auch die des zurückgebliebenen Erdpechs zu kennen wichtig gewesen wären.

Petroleum.

Böttger*) giebt folgende Methode zur Reinigung des Petroleums an: Zwei Pfund Petroleum werden mit 12 Loth rauchender Schwefelsäure vermischt, und damit 8 Tage lang oft umgeschüttelt. Dann wird es abgegossen, mit Wasser wohl ausgewaschen, davon wieder abgegossen und auf Stücke von kaustischem Kali gestellt, um es zu trocknen. Sollte diese Methode wohl leichter sein, als es mit Wasser zu destilliren und das Öl mit Chlorcalcium zu trocknen?

Sumpferz aus huminsaurem Eisenoxyd.

Nöggerath und Mohr**) haben ein Sumpferz beschrieben, welches sich in einem Lager von ¼ Zoll Mächtigkeit in der Nachbarschaft von Marienbad findet, 10 bis 12 Zoll unter der Erdoberfläche. Es besteht aus:

*) Annalen der Pharmacie XXV. pag. 100.

**) Das. XXV. pag. 93.

Eisenoyd . . .	39,58
Huminsäure .	20,40
Wasser	36,42
	96,40.

Die fehlenden 3,6 waren schwefelsaures Eisenoxydul und Bittersalz, welche mit Wasser ausgezogen werden konnten.

Schwedische Sumpf- und Seeerze.

L. Svanberg hat im Auftrage des Eisenkontors 32 Sumpf- und Seeerze analysirt; ich lasse hier die von ihm für den Jahresbericht mitgetheilte tabellarische Übersicht der Resultate ihrer Analysen folgen:

D
Procec

Talkerde.	Thonerde.	Kieselsäure.	Eisenoxyd.	Manganoxyd.	Wasser u. Organisches. (Verlust.)
0,149	5,088	7,146	65,576	3,871	16,219
0,731	5,261	8,038	68,448	3,705	10,727
0,236	5,311	6,688	69,056	1,995	15,117
0,162	7,894	7,376	68,823	0,640	13,789
0,082	1,762	7,049	75,865	0,721	10,836
0,064	3,469	5,854	69,953	1,974	16,187
0,209	2,681	11,660	71,183	1,837	11,041
0,110	1,974	8,509	74,772	0,723	11,006
0,135	2,167	10,697	57,081	16,185	12,924
0,211	1,232	9,185	70,380	4,005	13,797
0,088	3,096	8,536	56,475	15,881	13,290
0,021	2,359	41,258	45,260	0,463	7,576
0,056	2,413	13,569	59,947	10,132	10,699
0,236	4,379	6,399	60,863	11,501	15,780
0,098	2,697	8,444	62,305	10,110	13,043
0,078	1,429	7,725	74,109	0,919	13,074
0,172	4,255	17,158	61,004	2,202	12,724
0,025	5,080	22,343	43,225	12,340	14,321
0,166	6,233	11,240	64,126	1,525	15,250
0,063	5,194	11,327	61,843	3,432	16,538
0,625	2,368	17,865	65,790	0,832	11,178
0,365	2,788	9,492	35,394	34,715	14,686
0,183	1,741	18,321	61,123	0,898	16,576
0,461	5,101	13,000	59,860	5,425	15,121
0,107	3,635	5,488	70,803	3,023	16,146
0,234	4,175	7,883	67,590	1,451	17,814
0,400	4,059	8,117	63,287	7,952	15,766
0,121	4,492	10,106	68,026	1,696	14,935
0,217	3,893	15,501	63,496	2,275	14,005
0,132	3,470	19,607	52,862	10,848	10,299
0,121	1,497	8,027	70,049	1,783	15,874
0,078	3,413	39,844	43,527	3,446	7,701

Aus Sm
Aus Wer
Seeerz vo
Aus Dala

Pflanzenchemie.

Allgemeine vegetabilisch-chemische Verhältnisse.
Veränderung der Samen in Wasser.

Edwards und **Colin***) haben die Gase untersucht, welche aus Samen während des Quellens in Wasser entwickelt werden. Sie liessen ungefähr 100 Grammen weisser Bohnen 4 bis 6 Tage lang in Wasser, dessen Gehalt an atmosphärischer Luft vorher bestimmt worden war, quellen, in einem Apparate, der von der Luft dadurch abgeschlossen war, dass man ihn mit Wasser gefüllt hatte, und aus welchem ein Gasrohr das Gas so ableitete, dass es aufgefangen werden konnte. Auf diese Weise wurde sehr wenig Gas aufgesammelt, aber das Wasser, worin die Bohnen gelegen hatten, gab beim Auskochen ungefähr $\frac{1}{2}$ Liter Kohlensäuregas, beinahe kein Sauerstoffgas und den ursprünglichen Gehalt des Wassers an Stickgas. Das positive Resultat davon ist, dass die Bohnen beim Quellen den Sauerstoffgas-Gehalt aus der Luft des Wassers aufgesogen haben, mit Zurücklassung des Stickgases, und vielmal mehr Kohlensäure entwickelt haben, als aus dem Gehalt des Wassers an Sauerstoffgas gebildet werden konnte. Die Bohnen keimten nachher in der Erde.

Sie ziehen hieraus das Resultat, dass die Sa-

*) Comptes rendus, 1838, 2de Sem. pag. 922.

men während des Quellens eine Portion Wasser zersetzen, dessen Sauerstoff in Kohlensäure verwandeln, und dessen Wasserstoff binden. Sie sehen dieses Resultat ebenfalls als positiv an. Aber es ist weit entfernt, dieses zu sein. Denn seitdem wir die Metamorphosen organischer Körper kennen gelernt haben, ist es eben so wahrscheinlich, dass die Entwickelung der Kohlensäure das Product einer solchen Metamorphose ist, wobei das Wasser entweder nicht gebunden wird, oder zu gleichen Äquivalenten seiner Bestandtheile eingeht.

Elektrischer Strom während der Vegetation.

Blake*) brachte eine lebende Pflanze in eine solche Stellung, dass eins von ihren Blättern auf der Oberfläche von Wasser ruhete, während er die Leitungsdrähte von einem empfindlichen elektromagnetischen Condensator so damit verband, dass der eine mit dem Stiel und der andere mit der das Wasser berührenden Fläche des Blatts in Verbindung war. Die Magnetnadel gab dann einen elektrischen Strom zu erkennen, in einer solchen Richtung, dass + E von dem Stiel zu dem Blatt ging. Er war stärker im Sonnenschein als im Dunkeln, dauerte aber auch bei Abwesenheit von allem Licht fort.

Absorption von Stickgas während der Vegetation.

Boussingault**) hat eine in vegetabilisch-physiologischer Hinsicht höchst wichtige Arbeit vorgenommen, um die Frage zu beantworten, ob während der Vegetation von den Pflanzen Stickstoff absorbirt werde? Die Versuche, welche bis

*) L. and E. Phil. Mag. XII. pag. 539.

**) Annal. de Ch. et de Phys. XLVI. pag. 1.

jetzt mit Pflanzen, die in einer Atmosphäre eingeschlossen waren, welche von Zeit zu Zeit untersucht werden konnte, angestellt worden sind, haben diese Frage mit Nein beantwortet. Es ist aus zuverlässigen Versuchen bekannt, dass Samen, die man z. B. in geglühetem Sand, Schwefelblumen und anderen Substanzen, die ihnen keine Nahrung gewähren, keimen und wachsen liess, und dabei mit reinem destillirten Wasser begoss, Pflanzen hervorbringen, welche nach dem Trocknen bis zu 3 Mal mehr wiegen können, als der Same, wenn sie von Zeit zu Zeit abgeschnitten und getrocknet werden. Sich selbst überlassen um auszuwachsen, blühen sie, die Fructification beginnt, aber dann verwelken sie, weil Stoff für die Bildung von Eiweiss und Pflanzenleim mangelt, der aus Dammerde hätte hergenommen werden müssen. Da das Eiweiss und der Pflanzenleim ungefähr 15 Procent Stickstoff enthalten, so will es darnach scheinen, als könnten die Pflanzen aus der Luft und dem Wasser Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff entnehmen und kämen so lange fort als sie nicht etwas mehr nöthig haben, dass sie aber keinen Stickstoff aus der Luft aufnehmen können, um damit Eiweiss und Pflanzenleim zu bilden. Auch findet der Ackerbauer, dass, je mehr seine Erde mit thierischen, und folglich stickstoffhaltigen Abfällen versehen ist, seine Erndte um so reicher wird, und um so gewichtiger das Getreide, welches davon erhalten wird. Hierbei entsteht jedoch eine Frage, welche mit diesem Umstande im nahen Zusammenhang steht. Wenn Pflanzen keinen Stickstoff aus der Atmosphäre sich assimiliren können, und, wie wir mit noch grö-

sserer Sicherheit zu wissen glauben, auch die Thiere nicht, so sollten organische stickstoffhaltige Materien entweder eine constante unveränderliche Quantität ausmachen, oder in beständigen Abnehmen sich befinden. Von dem ersten wissen wir, dass es nicht der Fall ist, da jede Ammoniakentwickelung bei der Fäulniss von Thier- und Pflanzenstoffen eine Verminderung in der constanten Quantität ist, und die Erfahrung beim Ackerbau zeigt, dass der betriebsame Ackermann ohne fremde Beihülfe den Ertrag des Landes und die Menge des Rindviehs, welches in seinem Bezirke ernährt wird, allmälig vervielfachen kann. Die Erfahrung im Grossen sagt uns also, dass der Stickstoff der Atmosphäre zum Behuf des Pflanzen- und Thierlebens in Betracht gezogen werden müsse. Aber wie dieses zugeht muss noch ausgemittelt werden. Boussingaults Versuche sind ein versprechender Anfang zu dieser Erforschung.

Er hat vergleichende Versuche angestellt mit Klee und mit Weitzen; die Versuche wurden so bewerkstelligt, dass die Samen, von bestimmten Gewicht und bekanntem Stickstoffgehalt, in reinen Quarzsand gesäet, und mit reinem Wasser begossen wurden. Die Versuche wurden in mehrere Partien getheilt, so dass die Samen nach erfolgtem Keimen, und die Pflanzen nach 1, 2 und 3 Monaten ihres Wachsens untersucht wurden. Sie wurden dann mit den Wurzelfasern gesammelt, und ganz getrocknet, gewogen, analysirt und ihr Gehalt an Stickstoff, Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestimmt, nach den gewöhnlichen genauen Verfahrungsregeln, wodurch es sich ergab, wie viel von jedem dieser Bestandtheile in der aus-

wachsenen Pflanze mehr als in dem Samen entlten ist.

Das allgemeine Resultat zur Beantwortung der ge war, dass die Kleepflanze während des chsens immer reicher an Stickstoff wurde, und h 3 monatlichem Wachsen 26½ Procent Stick mehr enthielt als ursprünglich der Same, hrend dagegen der Weitzen, ohne während ganzen Dauer des Wachsens etwas von dem ckstoff verloren zu haben, dieselbe Menge da enthielt, als ursprünglich das Weitzenkorn.

Die einzelnen Resultate von der Untersuchung Klees enthält folgende Tabelle:

	Gewicht des Samens oder der Pflanze.	Unterschied im Gewicht von dem Obigen.	Kohlenstoff-Gehalt.	Unterschied im Kohlenstoff-Gehalt.	Wasserstoff-Gehalt.	Unterschied im Wasserstoff-Gehalt.	Sauerstoff-Gehalt.	Unterschied im Sauerstoff-Gehalt.	Stickstoff-Gehalt.	Unterschied im Stickstoff-Gehalt.
Der Same	1,000	—	0,508	—	0,060	—	0,360	—	0,072	—
Gekeimter Same der ersten Periode . . .	0,932	—0,068	0,480	—0,028	0,059	—0,001	0,319	—0,041	0,074	+0,002
Gekeimter Same der zweiten Periode . .	0,833	—0,099	0,394	—0,086	0,050	—0,009	0,317	—0,002	0,072	—0,002
Pflanzen von 1 Monat	1,649	+0,816	0,834	+0,440	0,095	+0,045	0,641	+0,342	0,079	+0,007
Pflanzen von 3 Monaten	2,589	+0,940	1,813	+0,479	0,171	+0,076	1,007	+0,366	0,098	+0,019
Total - Unterschiede .		+1,589	—	+1,305	—	+0,111	—	+0,947	—	+0,026

Die Versuche weisen also aus, dass es Pflanzen giebt, die Stickstoff aus der Luft aufnehmen und sich assimiliren, aber nicht mit derselben Sicherheit, dass es Pflanzen giebt, die dieses nicht thun; denn wenn anders der Versuch mit dem Weitzen keine Absorption von Stickstoff unter den ungünstigen Umständen, unter welchen er wuchs, ergiebt, so wäre es doch denkbar, dass er es unter vortheilhafteren Umständen ergeben könnte. Legen wir das Resultat der Versuche mit Klee zu der Erfahrung beim Ackerbau in Betreff des Gründüngens mit Luzern und Wicken, so lässt es sich vermuthen, dass die Diadelphisten im Allgemeinen dieses Vermögen besitzen, und dass das Gründüngen mit diesen seinen Grund vorzüglich in dem Stickstoff aus der Luft hat, welchen sie zu Eiweiss und Pflanzenleim verarbeitet haben, die nun der Erde wieder gegeben werden. Es bleibt nun übrig zu untersuchen, welche natürlichen Pflanzenfamilien dieses Vermögen besitzen, welche nicht, und welche nur in geringem Grade.

Bei einem späteren Versuch, von dem nur ein Auszug bekannt geworden ist*) hat Boussingault gezeigt, dass Erbsen in geglühetem Quarzsand, begossen mit destillirtem Wasser, wachsen und reife Früchte hervorbringen, wobei die Pflanze im Ganzen ihren Stickstoffgehalt verdoppelt; aber die neuen Erbsen enthielten nur 3,6 Procent Stickstoff, während sie, in gewöhnlicher Ackererde gesäet und gewachsen, 4,3 Proc. enthalten.

In Ackererde gesäeter, davon in geglühten

*) Comptes rendus, 1838, 2de Sem. pag. 889.

Sand verpflanzter und mit destillirtem Wasser begossener Klee wuchs vortrefflich, vermehrte seinen Stickstoffgehalt von 3,3 auf 5,6 Procent, aber die Wurzeln hatten nach der Umpflanzung nicht im Mindesten zugenommen.

Hafer, aus Ackererde ausgezogen und mit den Wurzeln, nachdem diese abgewaschen worden waren, in destillirtes Wasser gestellt, gab auch reife Samen, aber das ganze Gewächs mit Samen und Allem enthielt dann nur 5,3 Procent Stickstoff, während es bei der Herausnahme aus dem Acker 5,9 Procent enthielt.

Hier hat sich also, gleichwie bei dem Weitzen, ergeben, dass den Gramineen das Vermögen mangelt Stickstoff aus der Luft sich zu assimiliren.

Stickstoffgehalt im Viehfutter, Princip zur Vergleichung seines relativ ernährenden Vermögens.

Eine andere, nicht weniger wichtige Arbeit von Boussingault*) steht in direktem Zusammenhange mit seinen bereits in den Jahresberichten 1838 S. 272, und 1839 S. 327, angeführten Versuchen den Stickstoffgehalt in solchen Pflanzenstoffen zu bestimmen, die Menschen und Thieren zur Nahrung dienen, und dadurch ein bestimmtes Princip zur Vergleichung ihrer verschiedenen ernährenden Kraft aufzufinden. Er hat sie nun für Viehfutter ausgeführt und hat gezeigt, wie sehr wohl das berechnete Resultat mit den Angaben der besten Agronomen über den ungleichen relativen Werth der Futterart als Nahrungsstoff für das Vieh übereinstimmt. Diese Frage ist für den Landmann von unberechenbarem Werth, und kann durch Boussingault's Versuche in dieser Beziehung als gelöst angesehen werden. Aber da

*) Ann. de Ch. et de Phys. LXVII. pag. 408.

in wissenschaftlicher Hinsicht nur die Ansicht interessirt und die Einzelheiten der Agronomie angehören, so weise ich in Rücksicht dieser auf seine Arbeit hin, welche alle Aufmerksamkeit verdient.

Analyse organischer Körper. Geschmolzenes Chlorcalcium.

Über die Genauigkeit der Analyse organischer Körper durch Verbrennung haben verschiedene Verhandlungen stattgefunden. Was zuvörderst die von Kraus S. 234 gemachte Bemerkung betrifft, dass Chlorcalcium beim Schmelzen basisch wird und dann neben Wasser auch Kohlensäuregas einsaugen kann, so sind von Erdmann*) und Hess**) Versuche angestellt worden, welche zeigen, dass, ungeachtet der alkalischen Reaction des geschmolzenen Chlorcalciums, davon kein Kohlensäuregas eingesogen wird, weder trocken, noch im Maximum der Feuchtigkeit.

Ich will in Betreff des Chlorcalciums anführen, dass ich beim Schmelzen dieses Salzes stets die Vorsicht angewandt habe, dass ich, wenn die concentrirte Lösung in einer Platinschale so erhitzt worden war, dass sie sich am Ende in eine aufgeblähete, trockne Masse verwandelt hatte, die dann zum Schmelzen schnell in einen Platintiegel gebracht wurde, in den Platintiegel vorher ein wenig höchst concentrirter Salzsäure gegossen habe, deren Dämpfe dann bei dem Weggehen verhindern, dass sich das Calcium auf Kosten des Wassers beim anfangenden Schmelzen oxydirt. Denn offenbar ist diese Erscheinung von derselben Art, wie die Zersetzung des wasserhaltigen Chlor-

---

*) Journ. für pract. Chemie XIII. pag. 424.

**) Das. XIII. p. 406.

magnesiums bei einer noch niedrigeren Temperatur, und vielleicht kann dies noch leichter durch Einmischung von ein wenig pulverisirten Salmiaks, kurz vor dem Einlegen der trocknen Masse zum Schmelzen, vermieden werden. Ich habe mit Salzsäure immer eine vollkommen klare, geschmolzene Masse erhalten, die auf dem Boden nichts abgesetzt hatte.

Vergleichung des Gebrauchs von einem Kork mit dem Gebrauch eines ausgezogenen Verbrennungsrohrs und Verbindung mit Kautchuk.

Im vorigen Jahresb. S. 256 führte ich einige Bemerkungen gegen den Gebrauch von Körken zur Verbindung des Verbrennungsrohrs mit dem Chlorcalciumrohr an. Dieser Gegenstand ist von Hess*) und Marchand**) ausführlicher abgehandelt worden. Beide haben gefunden, dass der Kork einen kleinen Fehler veranlassen kann, der jedoch in vielen Fällen übersehen werden kann. Marchand hat mit einem Kork und mit einem ausgezogenem Rohr und Cautchukverbindung vergleichende Analysen gemacht, und dabei gezeigt, dass das letztere ein genaueres Resultat giebt als das erstere, wiewohl dies bei gehöriger Vorsicht genau genug wird, um in den meisten Fällen zur Berechnung eines genauen Resultats anwendbar zu werden. Die Bequemlichkeit der Anwendung von Körken für die, welche nicht gelernt haben, Glas vor der Glasbläserlampe zu behandeln, ist so gross, dass Erdmann***) einen Ausweg aufzufinden gesucht hat, der ihre Anwendung sicher macht. Dieser besteht darin, dass man den in das Verbrennungsrohr einzubringenden Theil des Korks

*) Journ. für pract. Chemie. XIII. pag. 406.

**) Das. XIII. pag. 510.

***) Das. XIII. pag. 513.

mit Bleifolie (dünn ausgewalztem Blei) überzieht. Man schneidet eine runde Sheibe davon, die ein wenig grösser ist, als die Endfläche des Korks, und presst den Kork erst in das Rohr mit dieser Scheibe, welche sich dabei rund um die Peripherie des Korks biegt, und dann fest sitzt. Dann nimmt man eine konische Stahlspitze und macht damit ein Loch in die Bleischeibe im Centro des Lochs von dem Kork, welches vorher in diesen gemacht worden sein muss; man vergrössert das Loch vorsichtig, so dass man von der Bleischeibe eine in das Loch des Korks gehende Kante bekommt, die allmälig an die innere Seite des Lochs festgedrückt wird. Wenn dann der Kork gebraucht und eingedrückt wird, so dass ein Stück der unbedeckten Aussenseite des Korks vollkommen schliesst, und das Chlorcalciumrohr so eingeschoben wird, dass dessen Öffnung in dem Loch der Bleischeibe vorragt, so kommt der Kork an keiner Stelle mit dem wasserhaltigen Gas, was weggeführt werden soll, in Berührung.

Beobachtungen bei der Bestimmung des Stickstoffgehalts.

Ich habe im Jahresb. 1838 S. 226 Mulder's Bemerkung über Liebig's Methode, den Stickstoffgehalt bei einer organischen Analyse zu bestimmen, angeführt, welche darin besteht, dass man das aufgesammelte Stickgas in fortdauernder ununterbrochener Gemeinschaft mit dem Gas in dem Rohr sein lässt, und dass man das Gas, nachdem Erkalten des Rohrs bis auf die Temperatur der umgebenden Luft, misst. Liebig hat dabei gefunden, dass man ungefähr 1 Procent Stickgas zu wenig bekommt, und Mulder gab an, dass dies davon herrühre, dass das bei diesen Analysen in dem Verbrennungsrohr nothwendige metallische Kupfer

im Anfange des Versuchs den Sauerstoff der darin eingeschlossenen Luft absorbire, was also immer ein Deficit in dem Gasvolumen veranlassen musste, und welchen Übelstand er durch Füllung des Verbrennungsrohrs mit Stickgas vor dem Anfange der Operation vermieden hat. Erdmann*) und Marchand haben dieses Verhältniss einer neuen Untersuchung unterworfen, und Mulder's Angabe bestätigt. Dagegen fanden sie, dass Dumas's Methode zur Bestimmung des Stickgasgehalts, nach welcher das Verbrennungsrohr beim Beginn der Operation mit Kohlensäuregas gefüllt wird, ein sicheres Resultat liefert. Sie haben eine Zeichnung einer von ihnen angewandten Veränderung an dem Apparate geliefert. Wie ich in meinem Lehrbuche vorgeschlagen habe, für diejenigen, welche keine Luftpumpe besitzen, die Luft aus dem Verbrennungsrohr mittelst eines Stromes von Kohlensäuregas vor Anfang der Operation auszutreiben, ging so langsam, dass auch nach 8 Stunden das Kohlensäuregas noch Luft mitführte.

Bei der Füllung des Verbrennungsrohrs mit einem andern Gas vor Anfang der Operation entsteht immer eine Unbequemlichkeit dadurch, dass die ganze Röhrenleitung, Chlorcalcium und Kali enthaltend, gleichzeitig auch mit diesem Gas gefüllt werden, wodurch die Anwendung von Kohlensäuregas ausgeschlossen wird, welches doch das sicherste Gas ist, weil man so leicht prüfen kann, ob es rein ist. Man kann die Operation sehr vereinfachen, wenn so wohl das Stickgas als auch das Kohlensäuregas über Quecksilber aufge-

---

*) Journ. für pract. Chemie XIV. pag. 206.

fangen werden. Zu diesem Zweck richtet man den Apparat so vor, wie ich in meinem Lehrbuche angegeben habe, das Verbrennungsrohr mit ausgezogener Ableitung wird nach vollbrachter Austrocknung luftdicht in einen mit Chlorcalcium gefüllten Wasserbehälter eingepasst, und dieser an ein Ableitungsrohr, dessen Ende in eine feine Spitze ausgezogen worden ist. Die Verbindungen werden mit Kautchukröhren gemacht. Wenn alles dieses fertig ist, wird die ausgezogene Spitze des Ableitungsrohrs mittelst Kautchuk mit einem kleinen Apparat verbunden, den sich Jeder leicht ausdenken, und den man auspumpen und wieder mit Kohlensäuregas füllen kann. Nach dem ersten Auspumpen lässt man den Apparat 1 Stunde lang stehen, um zu sehen, ob die Verbindungen dicht schliessen. Nachdem der Apparat 10 bis 15 Mal luftleer gemacht und wieder mit Kohlensäuregas gefüllt worden ist, wird die Spitze zugeschmolzen und abgezogen, worauf alles zum Gebrauch vorbereitet ist. Nachdem die Spitze des Ableitungsrohrs in die Quecksilberwanne eingeführt worden ist, wird sie unter dem Quecksilber abgebrochen, was man sich durch einen vorher gemachten Feilstrich erleichtert. Mit kohlensaurem Bleioxyd im Ende des Verbrennungsrohrs wird zuletzt das stickstoffhaltige Gasgemisch aus dem Verbrennungsrohr und Gasleitungsrohr ausgetrieben, und dann ist noch übrig, das Kohlensäuregas in der Glocke absorbiren zu lassen. Dies geschieht ganz einfach auf die Weise, dass man eine kleine ovale Flasche mit eingeschliffenem Stöpsel hat, in deren Boden man einige Löcher mit einem Diamant oder mit einem in Terpenthinöl getauchten Grabstichel hat

bohren lassen. In der Mitte der Flasche hat man einen Kreis von einigen anderen Löchern machen lassen, und in die Nähe des Stöpsels 3 bis 4 ähnliche Löcher. In diese Flasche bringt man so grosse Stücke von wasserhaltigem Kalihydrat, als die Öffnung der Flasche durchlassen kann, worauf man sie mit dem Stöpsel verschliesst, und den Hals an einem geglüheten und weichen Stahldraht befestigt. Wird diese Flasche langsam in die Quecksilberwanne eingesenkt, so füllt sie sich mit Quecksilber, und die Luft wird daraus ausgetrieben. Ist dieses geschehen, so lässt man sie langsam unter der Glocke in dem Gasgemisch aufsteigen, worin das Quecksilber allmälig durch dieses ersetzt wird. Wenn die Absorption des Kohlensäuregases beendet ist, und das Gas nach 24 Stunden bei gleicher Temperatur sein Volum behalten hat, wird die Flasche langsam wieder herausgezogen, so dass das Gas daraus durch Quecksilber wieder ausgetrieben wird, worauf man das Volum des übrig gebliebenen Stickgases bestimmt. In Ermangelung einer Flasche können Stücke von Kali in ein Netz von Stahldraht gelegt, auf gleiche Weise in das Gasgemisch geführt und nach beendigter Absorption wieder herausgezogen werden. Es ist klar, dass, wenn man den Versuch nach Liebig's Methode für die Absorption des Kohlensäuregases im Kalirohr macht, der Apparat nach demselben Princip mit Stickgas gefüllt werden kann, aber dann muss die letzte Füllung mit Stickgas mit einer kleinen Pression geschehen, von z. B. $\frac{1}{2}$ bis 1 Zoll Quecksilberhöhe, so dass, wenn die Spitze abgebrochen wird, welches dann nicht in Quecksilber geschieht, ein wenig Stickgas her-

ausdringt und dadurch den Luftwechsel während der Zeit, die zur Füllung der Glocke mit Quecksilber nöthig ist, verhindert.

Neue Verbrennungs-Methoden.

Hess*) hat eine neue Verbrennungs-Methode beschrieben. Sie besteht darin, dass man Kupferoxyd und Sauerstoffgas gleichzeitig anwendet. In das Verbrennungsrohr, welches an beiden Enden offen ist, wird ungefähr in der Mitte ein aus äusserst feinem Kupferdraht oder Kupferdrehspänen zusammengerollter Pfropf, der vorher eine Weile geglüht worden ist, eingebracht, darauf kommt eine Schicht von frisch geglühetem und noch nicht völlig wieder erkaltetem Kupferoxyd, und am Ende ein ähnlicher durch Glühen oxydirter Pfropf wie der erste, welcher aber dem Oxyd nicht so nahe eingeschoben wird, dass dieses, wenn das Rohr horizontal gelegt und gerüttelt wird, keinen Kanal obenauf bilden könnte. Dies wird nun das vordere Ende des Verbrennungsrohrs, welches nach Liebigs Methode mit Kork mit dem Ableitungs-Apparate verbunden wird. In die hintere leere Hälfte des Rohrs wird eine kleine, passende, längliche Kapsel von Glas, Porcellan, oder Platinblech eingeschoben, auf welcher die zu verbrennende Substanz in wasserfreiem Zustande abgewogen ist. Das offene Ende wird mit einem Kork verschlossen, durch welchen ein Glasrohr geht, verbunden mit einer passenden Vorrichtung, um während des Versuchs Sauerstoffgas durch den Apparat leiten zu können. Zuerst wird das Kupferoxyd bis zum Glühen erhitzt und darauf die

*) Bull. Scient. de l'Acad. Imp. de St. Petersbourg. T. IV. № 24.

Stelle, wo die Kapsel mit der zu verbrennenden Substanz liegt, und gleichzeitig darauf ein langsamer Strom von Sauerstoff hinzu gelassen. Die Kohlensäure, welche sich während des Versuchs bildet, wird in dem Liebig'schen Kali-Apparat aufgefangen.

Die gewöhnliche Art, stickstofffreie Körper zu verbrennen, und für andere passt die hier beschriebene Methode nicht, ist so einfach, dass die eben angeführte Methode eigentlich nur als eine weniger einfache Abänderung davon zu betrachten ist. Inzwischen kann es Fälle geben, wo der Rückstand nach der Verbrennung untersucht werden muss, z. B. der von schwefelhaltigen Körpern, die, zur Zurückhaltung des Schwefels, mit Bleioxyd vermischt auf der Kapsel hineingelegt werden, worauf dann also die Quantität des Schwefels in dem Verbrannten durch Analyse des Rückstandes direct bestimmt werden kann. Diese Methode verdient also Aufmerksamkeit in allen den Fällen, wo ein Rückstand von dem Verbrannten zu untersuchen ist. Auf jeden Fall muss daran erinnert werden, dass das Gas über Quecksilber aufgesammelt werden muss, weil aus einem Gemisch von Kohlensäuregas und Sauerstoffgas nicht die letzten Spuren von Kohlensäure in dem Liebig'schen Apparate aufgesogen werden, wie ich bei mehreren Versuchen gefunden habe, wo die Verbrennung auf Kosten des chlorsauren Kalis geschah. Hess schreibt zwar vor, dass man nur so viel Sauerstoffgas zuleiten solle, dass während der Verbrennung kein Überschuss hinzukomme, aber dies ist nicht leicht mit Sicherheit zu reguliren.

Brunner*) hat einen Apparat zu einer ähnlichen Verbrennungsweise beschrieben, wobei er aber atmosphärische Luft statt Sauerstoffgas anwendet. Die Luft wird mittelst seines, im Jahresb. 1838 S. 195 beschriebenen Saugapparats durch den Apparat getrieben. Sie wird vorher von Kohlensäuregas und Feuchtigkeit befreit, dadurch, dass sie durch Kalkhydrat in ein Rohr geleitet wird, welches mit einer Lösung von Kalihydrat befeuchtet und mit Moos, wozu er vorzugsweise das elastische *Hypnum triquetrum* anwendet, aufgelockert ist; darauf geht sie durch ein mit kleinen Stückchen von Chlorcalcium gefülltes Rohr. Aus diesem geht sie dann in das Verbrennungsrohr, welches ein gerades, nahe an dem Ende zu einer Kugel ausgeblasenes Glasrohr ist, dessen Kugel Kupferoxyd enthält, und in dessen geradem Theil die Substanz, welche verbrannt werden soll, der Länge des Rohrs nach ausgebreitet ist. Wenn das Kupferoxyd in der Kugel über der Flamme einer Spirituslampe glüht, wird der Theil der Substanz, welcher dem Oxyd zunächst liegt, erhitzt, bis er verbrannt ist, und dann wird die Lampe allmälig weiter gerückt, bis überhaupt alles verbrannt ist. Die Producte der trocknen Destillation, welche sich in dem oberen Theil des Rohrs abgesetzt haben, werden nachher durch Verrücken der Lampe von einer Stelle zur anderen verbrannt. Das Kupferoxyd in der Kugel, durch welches die Verbrennungsproducte ihren Weg genommen haben, lässt viel Kohlenoxydgas übrig, dessen Verbrennung auf die Weise geschieht, dass

*) Poggendorff's Annal. XLIV. pag. 134.

das Ausgangsende von der Kugel mit einem eingeschliffenen Bleistöpsel luftdicht mit einem 25 Zoll langen Stück von einem Flintenlaufe verbunden ist, in dessen Mitte ein 4 Zoll langes Stück mit Kupferoxyd gefüllt ist und zwischen Kohlen rothglühend gehalten wird. Aus dem anderen Ende des Flintenlaufs wird das Gas auf gleiche Weise mittelst eines Bleipfropfs in ein Chlorcalciumrohr geleitet, um darin das Wasser aufzufangen, und aus diesem in ein mit Kalihydrat gefülltes Rohr, welches ersteres mit einer Lösung von Kalihydrat befeuchtet und mit Hypnum aufgelockert ist. Von diesem geht der übrigbleibende Theil der Luft durch ein niedergebogenes Rohr in eine mit Kalkwasser gefüllte Flasche, aus der sie dann durch den Saugapparat ausgezogen wird. Das Kalkwasser hat die doppelte Bestimmung, einerseits zu zeigen, ob Kohlensäuregas unabsorbirt durchgeht, und andererseits den Luftstrom zu reguliren, welcher so schnell gehen soll, dass 3 Luftblasen in 1 Sekunde durchgehen. Im Anfange des Versuchs zeigt sich gewöhnlich eine geringe Trübung in dem Kalkwasser, die von der in der Flasche eingeschlossenen Luft herrührt; sie ist unbedeutend und vermehrt sich nicht. Das Kalkwasser ist verdünnt, um nicht durch Verdunstung in dem wasserfreien Gas concentrirt zu werden, so dass es Kalkhydrat fallen lässt. Nach beendigter Verbrennung wird Luft eine Weile durch den Apparat geleitet, so dass er von zurückgebliebenem Wassergas und Kohlensäuregas befreit wird, wobei das Kupferoxyd gleichzeitig wieder so oxydirt wird, dass es unverändert zu einer nächsten Operation gebraucht werden kann. In Betreff der genaueren

Einzelheiten muss ich auf die Abhandlung und Zeichnungen der Theile des Apparats verweisen. Brunner versichert, dass er völlig richtige Resultate liefere.

Radicale organischer Oxyde.

Ich führte im letzten Jahresberichte S. 241 die Verhandlungen an, durch welche die Ansicht, dass organische, sauerstoffhaltige Körper Oxyde von zusammengesetzten Radicalen seien, in Erwägung gezogen ist. Diese Frage verdient ernsthafter untersucht zu werden, als es bis jetzt geschehen ist. Auf die von Liebig und Dumas abgegebene Erklärung ist jedoch nichts nachgefolgt. Ich habe im letzten Jahresberichte angeführt, dass sie unmittelbar darauf Zusammensetzungs-Ansichten aufgestellt haben, die meiner Meinung nach damit nicht in Einklang gebracht werden können. Dieser Umstand hat mich veranlasst, meine Ansichten über diesen Gegenstand darzulegen, um die Aufmerksamkeit, welche sie verdienen können, zu erregen, zumal es mir schon seit längerer Zeit geschienen hat, dass diese Ansicht den verschiedenen und zu einem Ganzen unvereinbaren Zusammensetzungs-Ansichten, die von mehreren Chemikern von Zeit zu Zeit aufgestellt worden sind, vorgezogen zu werden verdiene. In einer der Königlichen Academie eingereichten und in ihren Verhandlungen für das Jahr 1838 S. 77 aufgenommenen Abhandlung habe ich auf die Identität der Gesetze aufmerksam zu machen gesucht, nach welchen die unorganischen und organischen Zusammensetzungen gebildet werden, die sich am leichtesten in den Producten der Metamorphosen organischer Körper zu erkennen geben, wenn diese ungleich hohen Temperaturen ausgesetzt werden, wobei

sich ohne allen Einfluss von dem, was wir Lebenskraft nennen, lauter neue Verbindungen bilden, die nach Art der organischen Natur zusammengesetzt sind, und von denen viele ebenfalls durch Lebensprocesse hervorgebracht werden, wie z. B. Fumarsäure, Equisetsäure, Aconitsäure u. s. w.

Bei Betrachtung des Umstandes, dass in der unorganischen Natur die Oxyde aus einem einfachen brennbaren Körper, verbunden oft in mehreren Verhältnissen mit Sauerstoff bestehen, wird es sich dann sogleich zeigen, dass ein ähnliches Verhältniss auch in der organischen Natur stattfinden müsse, dass aber hier diese mit Sauerstoff verbundenen brennbaren Körper zusammengesetzte sind. Schon in diesem Fall giebt uns die unorganische Natur klare Anleitungen. Bekanntlich besitzt das aus Kohlenstoff und Stickstoff zusammengesetzte Cyan alle Eigenschaften eines einfachen Körpers, der in die Klasse der Salzbilder gehört, und sich wie diese verbindet mit Sauerstoff, Wasserstoff, Schwefel, mit anderen Salzbildern und mit Metallen, in gleichen Verhältnissen, wie die einfachen Salzbilder.

Das Ammoniak giebt ein anderes Beispiel ab von einem organischen zusammengesetzten Radical, verbindbar mit Quecksilber, Schwefel, Sauerstoff und Salzbildern, und als Oxyd oder als Sulfuret mit den elektronegativen Oxyden und Sulfureten Salze bildend.

Die Idee von zusammengesetzten Radicalen und Oxyden derselben wird also nicht blos durch die Übereinstimmung mit den unorganischen Zusammensetzungen unterstützt, sondern auch durch die Existenz zusammengesetzter unorganischer Radi-

cale, von denen noch andere, als die eben angeführten Beispiele aufgezählt werden könnten, z. B. Melon und Melam. Dagegen bietet die Zusammensetzung von Kohlenwasserstoff mit Wasser, Kohlenoxyd, Kohlensäure u. s. w. keine Analogie dar mit Zusammensetzungen aus der unorganischen Natur. Wenn z. B. die wasserhaltige Benzoësäure, wie einer der vorzüglichsten Chemiker unserer Zeit behauptet, zusammengesetzt wäre aus Benzin und Kohlensäure $= C^{12}H^{12} + 2\ddot{C}$, so könnte die Zusammensetzung des Chlorbenzoyls von Liebig und Wöhler mit unorganischen Verbindungen nicht in Einklang gebracht werden. Wenn dagegen die wasserfreie Benzoësäure, wie ich im vorigen Jahresberichte S. 358 gezeigt habe, als aus einem aus $C^{14}H^{10}$ bestehenden Radical, verbunden mit 3 Atomen Sauerstoff, zusammengesetzt betrachtet wird, so ist die Zusammensetzung des sogenannten Chlorbenzoyls vollkommen analog mit der Verbindung des Chromsuperchlorids mit Chromsäure.

Nachdem es sich also gezeigt hat, dass die Vorstellung von organischen zusammengesetzten Radicalen nicht allein wahrscheinlich ist, sondern auch die organische Chemie in Harmonie mit der unorganischen bringt, so wird es nöthig, diese Radicale mehr, als es bis jetzt geschehen ist, in Berechnung zu ziehen, und die Gegenstände der organischen Chemie mehr analog denen der unorganischen Chemie zu ordnen.

Die organischen Radicale bestehen aus zwei oder drei Bestandtheilen. Ob es Radicale giebt, die 4 Elemente enthalten, kann nicht bestimmt

verneint werden, aber bis jetzt haben wir keine Beweise, dass sie existiren. Denn die Verbindungen, in welche Schwefel eingeht, sind entweder Verbindungen von einem organischen Oxyd mit einer von den Säuren des Schwefels, oder von dem Oxyd eines organischen Radicals mit dessen Sulfuret.

Die Bestandtheile von binären, d. h. aus 2 Elementen zusammengesetzten Radicalen sind in den meisten Fällen Kohlenstoff und Wasserstoff, in einigen wenigen Fällen Kohlenstoff und Stickstoff. Die Bestandtheile von ternären Radicalen sind Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff, und zufolge dessen, was ich im letzten Jahresberichte S. 496 anführte, mit einiger Wahrscheinlichkeit auch Kohlenstoff, Wasserstoff und Arsenik.

Die ternären Radicale müssen zusammengesetzt sein aus einem elektropositiveren und einem elektronegativeren Bestandtheil, zwischen denen die Verbindung stattgefunden hat. Ob dies ist aus einem binären Körper mit einem einfachen, z. B. aus Kohlenstickstoff mit Wasserstoff, oder aus 2 binären Körpern, z. B. aus Kohlenstickstoff und Kohlenwasserstoff, kann gegenwärtig noch nicht entschieden werden.

Aber man antwortet mir, diese organischen Radicale können nicht reducirt, sie können nicht isolirt dargestellt werden. Dies ist wahr. Aber es würde eine Advokatur für die Ansicht sein, wenn man dies als einen Grund gegen sie anführen wollte. Wir haben noch niemals das Fluor ausser Verbindungszustand gesehen, und wir zweifeln dennoch nicht an seiner Existenz, denn wir führen es aus einer Verbin-

dung über in die andere. Dasselbe machen wir mit dem Äthyl, Methyl, Benzoyl, Acetyl, Formyl, welche bald mit Sauerstoff, bald mit Schwefel, bald mit Salzbildern verbunden erhalten werden, und welche sich unter angemessenen Umständen aus einer von diesen Verbindungen in die andere überführen lassen. Beweist dies nicht genug? Es sind erst einige wenige Jahre, seitdem wir diese Übertragungen kennen gelernt haben, suchen wir nur ein wenig mehr die Wege zu studiren, wie sie mit noch mehreren zu bewerkstelligen sind. Sicher wird es noch in einer unerwarteten Anzahl von Fällen glücken. Die Ursache, weshalb wir die Radicale organischer Oxyde nicht im isolirten Zustande darstellen können, liegt nicht darin, dass sie nicht existiren können, sondern darin, dass die Auswege, welche uns gegenwärtig zu Gebote stehen, das Verwandtschaftsspiel zwischen den Elementen dieser Radicale in Wirksamkeit setzen, das organische Oxyd wird dabei metamorphosirt, es werden andere Oxyde von zusammengesetzten und einfachen Radicalen hervorgebracht, die stärkere Verwandtschaften ausüben. Der Zufall wird uns schon einmal Auswege in die Hände führen, manche zusammengesetzte Radicale zu reduciren und zu isoliren.

Für diese Radicale bedürfen wir eine angemessene Nomenclatur. Die Radicale von Kohlenstoff und Wasserstoff hat man auf Liebig's Vorschlag mit der Endigung *yl* zu bezeichnen angefangen, z. B. Äthyl, Acetyl u. s. w. Die Radicale von Kohlenstoff und Stickstoff haben die Endigung *an* erhalten, z. B. Cyan, Paraban; Melon macht eine Ausnahme, es würde nichts verloren

sein, wenn seine Benennung in Mellan verändert würde. Für ternäre Radicale von Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff schlage ich die Endigung *én* (ène) vor, z. B. Lithen, Lithensäure (Harnsäure), lithenige Säure (Xanthic oxide) u. s. w. Die Endigung des Namens bezeichnet dann die Art des Radicals.

Die Aufstellung der Producte der organischen Natur würde also in derselben Art zu machen sein, wie die der unorganischen Natur nach Radicalen, Oxyden, Sulfureten, Haloidverbindungen u. s. w., so wie nach den mannigfachen Verbindungsarten dieser unter sich und mit unorganischen Radicalen, Oxyden, Sulfureten, Haloidverbindungen u. s. w.

Gewiss kann man sagen, dass die Masse, welche in Ordnung zu bringen vor uns liegt, chaotisch ist; aber mit Fleiss im Forschen, Umsicht in den Versuchen das zu erklären, was nicht recht klar werden will, und mit beständiger Berücksichtigung des Einklangs mit der Zusammensetzung der unorganischen Natur, wird es nicht fehlen, in der Klarheit der Ansichten, und in der Übereinstimmung derselben unter sich, allmälig weit zu kommen.

Eine Frage, welche bis jetzt niemals untersucht worden ist, und die sich von selbst in Folge von diesen Ansichten herausstellt, ist: welches ist die grösste Anzahl von Sauerstoffatomen, die in ein Oxyd von einem zusammengesetzten Radical eingehen kann? Dass die Beantwortung dieser Frage einen unendlich grossen Einflus bei der Beurtheilung der Zusammensetzung von organischen Oxyden haben müsse, fällt sogleich in die Augen. Po-

sitiv kann sie noch nicht beantwortet werden; aber es kann mit Sicherheit gesagt werden, dass es ein Maximum geben müsse.

Untersuchen wir das Verhältniss in der besser gekannten unorganischen Zusammensetzung, so zeigt sich da folgende Oxydationsreihe: $2R+O$, $R+O$, $2R+3O$, $R+2O$, $2R+5O$, $R+3O$, $2R+7O$, $R+4O$. 7 ist da die grösste Anzahl von Sauerstoffatomen, welche in einem Oxyd eines einfachen Radicals angetroffen wird. Man kann fragen: wird nicht die Reihe in der organischen Natur fortgesetzt zu $2R+9O$, $R+5O$, $2R+11O$, $R+6O$, $2R+13O$ u. s. w.? Diese Frage ist zu neu, als dass sie positiv bejahet oder positiv verneint werden könnte. Man kann sagen, dass die zusammengesetzten Radicale, welche aus vielen einfachen Atomen bestehen, gross werden und also die Verbindung mit einer grösseren Anzahl von Sauerstoffatomen gestatten können. Dies hat auf den ersten Blick einige Wahrscheinlichkeit für sich; ziehen wir aber das Verhalten der nach dieser Ansicht grössten von allen bis jetzt bekannt gewordenen Radicale, nämlich die der fetten Säuren, welche aus 35 Atomen Kohlenstoff und 60 bis 70 Atomen Wasserstoff bestehen, zu Rathe, so finden wir da die gewöhnlichen Zahlen $2R+5O$ und $R+3O$, und in der Formel $2R+5O$ sind über 100 einfache brennbare Atome mit 5 Atomen Sauerstoff verbunden. Es ist also Grund zu der Vermuthung vorhanden, dass die Oxydationsreihe für die organischen Radicale nicht weiter geht, als für die unorganischen, und dass also 7 auch da die grösste Anzahl ist, von welcher Zahl wir unter den organischen Säuren mehrere

Beispiele haben, z. B. Schleimsäure, Zuckersäure und Oxalursäure.

Es ist wahr, dass die Zusammensetzung vieler organischen Körper mit einer grösseren Anzahl von Sauerstoffatomen angegeben worden ist. Dies beweist nichts mehr, als dass man eine solche grössere Anzahl mit dem Resultat der Analyse für besser übereinstimmend gehalten hat. Aber wo das Atomgewicht und die procentische Zusammensetzung mit aller Zuverlässigkeit bestimmt worden sind, steigt die Anzahl der Sauerstoffatome selten auf 7 *). Hiervon machen jedoch die Verbindun-

*) Hierbei muss jedoch erinnert werden, dass ich damit nicht habe sagen wollen, dass ich viele Analysen, die sowohl durch hinreichende Wiederholungen als auch durch die Controle der Sättigungscapacität bestätigt worden sind, und in welchen die Sauerstoffatome die Zahl 7 übersteigen, als unrichtig betrachte. Es giebt nämlich eine Verbindungsart, die wohl bekannt und constatirt, aber bis jetzt für die organischen Körper weniger allgemein in Erwägung gezogen worden ist, nämlich wenn ein Oxyd von einem organischen oder unorganischen Radical sich verbindet mit einem nicht oxydirten Körper, z. B. die Schwefelsäure mit Naphtalin, ferner mit einem Oxyd eines organischen Radicals, z. B. die Isäthionsäure, Indigschwefelsäure, mit einem Chlorid von einem organischen oder unorganischen Radical u. s. w., und dabei sein Vermögen, sich mit Basen ohne Abscheidung des damit verbundenen Körpers zu verbinden, beibehält. Liebig hat in dieser Beziehung ein merkwürdiges Beispiel in der Mandelsäure (Jahresbericht 1838 S. 254) dargestellt, welche deutlich aus 1 Atom Ameisensäure und 1 Atom Bittermandelöl besteht, ungeachtet die Anzahl von Sauerstoffatomen doch nicht grösser als 5 ist. Es ist sehr wahrscheinlich, dass viele von den bestimmt characterisirten Körpern, die wir aus Pflanzen- und Thier-Stoffen abscheiden, eine solche complicirtere Zusammen-

gen eine Ausnahme, welche beim Erhitzen gewisser Pflanzensäuren bis zu + 190° oder darüber erhalten werden, wobei sie Wasser verlieren, ohne sich im Übrigen zu verändern. Ich habe im letzten Jahresberichte S. 265 einige Beispiele davon angeführt, nämlich citronensaure Salze und weinsaures Kali-Antimonoxyd, so wie die Art, nach welcher Liebig die Zusammensetzung der ersteren erklärt, und Dumas die der Weinsäure. Ich habe ferner die Ansicht hinzugefügt, nach welcher ich glaube, dass das Phänomen erklärt werden müsse. Unsere Ansichten unterscheiden sich darin, dass Liebig und Dumas das bei einer höheren Temperatur abgeschiedene Wasser als vor-

---

setzung haben. Aber wenn durch die Verwandtschaft des einen Oxyds zu Basen oder Säuren, das andere Oxyd nicht abgeschieden werden kann, so wird es oft unmöglich, auf dem Erfahrungswege eine solche Zusammensetzungsart darzulegen. Wenn in diese Verbindungen das mit Säuren oder Basen verbindbare Oxyd zu 2,3, oder mehreren Atomen eingeht, ohne etwas von seiner Sättigungscapacität zu verlieren, so bekommt man einen Körper, welcher scheinbar die Idee bestätigt, dass 1 Atom von einer Säure nicht weniger als 2 oder 3 Atome Basis sättigen kann. Wir haben Verbindungen z. B. von 1 Atom eines organischen Oxyds verbunden mit 2 Atomen Schwefelsäure. Das zusammengesetzte Atom enthält also 2 Atome Schwefelsäure. Mehrere von diesen sättigen 2 Atome Basis, ohne dass das organische Oxyd abgeschieden wird. Aber diese Verbindungen bestehen dann aus 1 Atom des organischen Oxyds, verbunden mit 2 Atomen Sulfat von Wasser, Kali, Kalk u. s. w., wodurch die scheinbare Anomalie verschwindet. Wenn das saure Oxyd zu einem Atom eingeht, und das andere zu 2 oder mehreren, so findet der oben angeführte Fall von Säuren statt, welche scheinbar eine grössere Anzahl von Sauerstoffatomen enthalten.

her chemisch gebundenes Wasser betrachten, was sich in der höheren Temperatur verflüchtigt. Meine Ansicht war, dass dieses Wasser aus Wasserstoff und Sauerstoff der Säure neugebildet werde, dass das Phänomen also eine Metamorphose der Säure sei, entstanden durch die Einwirkung der Temperatur. Nach Liebig's Ansicht würde die Citronensäure bestehen aus $C^{12}H^{10}O^{11}$, und die sonderbare Eigenschaft besitzen, nicht gesättigt werden zu können zu einem neutralen Salz von weniger als 3 Atomen Basis, und zu einem sauren Salz von weniger als $1\frac{1}{2}$ Atomen B., und, so viel wir wissen, keine Verbindung mit 1 Atom Basis einzugehen. Ein solches, mit den chemischen Verbindungs-Verhältnissen streitiges Verhalten zeigt schon, dass die Theorie hinkt, denn die chemische Proportionslehre ist die Grundlage, und jede theoretische Ansicht, welche damit nicht im Einklang steht, muss falsch sein. Ich dagegen betrachte das citronensaure Salz als in eine Verbindung von 2 Salzen verwandelt, nämlich das Natronsalz $= \dot{N}a\,\frac{4}{2}\ddot{R} + 2\dot{N}a\,\frac{4}{4}\ddot{R}$, was das Zahlenresultat eben so gut, wie Liebig's Ansicht erklärt, und in dem Umstande eine Stütze findet, dass die Säure $\frac{4}{2}\ddot{R}$, die, wie wir nun wissen, mit der in der Natur hervorgebrachten Aconitsäure identisch ist, wirklich gebildet wird, wenn man wasserhaltige Citronensäure erhitzt.

Dumas hat die Veränderung der Weinsäure eben so erklärt, wie Liebig, durch Verlust von chemisch gebundenem Wasser, aber mit der Annahme, dass die Weinsäure keine Sauerstoffsäure sei, sondern eine Wasserstoffsäure von einem Salz-

bilder, welcher auf 8 Atome Kohlenstoff und 4 Atome Wasserstoff 10 Atome Sauerstoff enthält.

Solche Theorien, aufgestellt von den ausgezeichnetsten Männern in der organische Chemie, schienen mir für die Fortschritte der Wissenschaft gefährlich zu sein und zu einer Reihe von Verwirrungen zu führen. Auf diesen Grund beschloss ich, zum Vortrage in der Französischen Academie der Wissenschaften, an Pelouze einen Auszug aus meinem letzten Jahresberichte mitzutheilen, der sowohl diesen, als auch verschiedene andere Gegenstände betraf, in der Vermuthung, dass es für die Wissenschaft nützlich sein werde, wenn diese Gegenstände so zeitig wie möglich auch von anderen Seiten betrachtet würden. Die Academie der Wissensch. nahm meinen in derselben vorgelesenen Brief an Pelouze in ihren Comptes Rendus*) auf. Die von mir geäusserten Meinungen veranlassten verschiedene zum Theil mit meinen Ansichten sehr streitige Mittheilungen von Dumas und Liebig, über welche dieselben Comptes Rendus**) Rechenschaft gaben. Ich habe daraus nichts anzuführen, weil sie zur Geschichte der Streitigkeiten, aber nicht zu der der Fortschritte in der Wissenschaft gehören. Unter solchen Umständen schien es mir wichtiger, factische Beweise für das wirkliche Verhalten mit diesen Metamorphosen durch eine höhere Temperatur zu suchen. Meine ersten Versuche hatten die Ver-

---

*) 1838, 1er Semestre, p. 629. Daraus in Annal. de Ch. et de Phys. LXVII, 303.

**) Das. p. 640, 646, 669, 689, 670, 672, 747, 769, 823, 829.

änderung der citronensauren Salze bei + 190° zum Gegenstand. Das citronensaure Natron, bis zu + 190° erhitzt, verliert bekanntlich ausser dem Krystallwasser ⅛ Atom Wasser, ohne gelb zu werden, und, wenn es in Wasser gelöst wird, so schiesst es bis auf den letzten Tropfen an, und wiegt dann wieder eben so viel, wie vor dem Erhitzen. Das erhitzte und darauf fein pulverisirte Salz giebt beim Behandeln mit kochendem wasserfreien Alkohol an diesen fast nichts ab. Wird es darauf in der Wärme mit Alkohol von 0,833 behandelt, so sieht man, dass das Pulver sich in krystallinische Flittern verwandelt, die citronensaures Natron sind. Die filtrirte und abdestillirte Lösung lässt einen geringen Rückstand zurück, welcher Spuren von einem körnigen Salz zeigt, der aber beim Eintrocknen gummiähnlich wird. Alkohol, in kleinen Mengen angewandt, zieht aus diesem Rückstand eine nicht krystallisirende, gelbe Substanz, wahrscheinlich ein Product einer zu weit vorgeschrittenen Metamorphose bei dem Erhitzen. Das zurückbleibende Salz hat alle Eigenschaften von aconitsaurem Natron. Es zeigt wenigstens, dass in dem metamorphosirten Salze aconitsaures Natron enthalten ist.

Liebig hat gefunden, dass citronensaures Silberoxyd ohne Beihülfe von äusserer Wärme metamorphosirt wird, oder richtiger, er giebt an, dass citronensaures Silberoxyd, nach der Formel $\dot{A}g^{3} + C^{12}H^{10}O^{11}$ zusammengesetzt, sogleich gebildet werde, und hat dies als einen entscheidenden Beweis für seine Theorie von der Zusammensetzung der Citronensäure angesehen. Ich habe gefunden, dass dieses Salz im ersten Augenblicke

gefällt wird als $\dot{A}g + C^4H^4O^4$, es ist dann voluminös, kann schnell gewaschen und getrocknet werden im Vacuo, ohne mehr als partiell metamorphosirt zu werden, wenn die Temperatur, wie bei meinem Versuch, nicht $+15^0$ übersteigt; aber dass es sowohl in der Flüssigkeit, woraus es gefällt ist, als auch in reinen Wasser sehr schnell metamorphosirt wird durch Erhitzung bis zu $+60^0$, wiewohl erst nach einigen Tagen bei gewöhnlicher Sommertemperatur der Luft, wobei es zusammenfällt, schwer und körnig wird. Das getrocknete, noch nicht metamorphosirte Salz wird bei gelinder Erwärmung allmälig ohne Formveränderung metamorphosirt, und sogleich vollständig bei $+100^0$. Metamorphosirtes citronensaures Silber, übergossen mit wasserfreiem Alkohol, dem man weniger concentrirte Salzsäure zugesetzt hat, als zur Zersetzung des ganzen Silbersalzes hinreicht, giebt Chlorsilber, und der Alkohol löst eine Säure auf, die nach der Verdunstung des Alkohols in Gestalt eines nicht krystallisirenden Syrups zurückbleibt, welcher in Wasser so oft aufgelöst und abgedunstet werden kann, als man will, ohne dass er weder während des Verdunstens in der Wärme, noch bei einer freiwilligen Verdunstung krystallisirt, sondern stets eine klebrige, nicht flüssige, wasserklare Masse bildet, die Monate lang in der Luft verweilen kann. Ganz dieselbe Säure bekommt man, wenn wasserhaltige Citronensäure $= \dot{H} + C^4H^4O^4$ bei einer Temperatur geschmolzen wird, in welcher sie gerade anfängt gelb zu werden. Es ist die Säure der metamorphosirten citronensauren Salze. Wird diese Säure, auf die eine oder andere Weise er-

halten, in Wasser aufgelöst und mit kohlensaurem Natron gesättigt, so schiesst daraus erst citronensaures Natron an, und dann bildet sich eine Mutterlauge, die dick ist und schwierig zu einer körnigen Masse erstarrt. Alhohol von 0,833 specif. Gewicht, in hinreichender Menge angewandt, zieht das körnige Salz aus, ohne das Mindeste von dem citronensauren aufzulösen, und lässt es nach der Abdestillirung rein zurück. Es ist vollkommen identisch mit dem, welches von der Aconitsäure, die aus Citronensäure durch Schmelzen bereitet worden ist, erhalten wird, und kann in seinen Verhältnissen nicht von dem aus der natürlichen Aconitsäure bereiteten unterschieden werden. Die Quantität davon entspricht den Anforderungen der Theorie.

Die Frage ist nun factisch beantwortet. Die Citronensäure in Verbindung mit Wasser oder Basen wird durch Erhitzen metamorphosirt. Dabei entsteht eine Doppelsäure, bestehend aus 1 Atom Aconitsäure und 2 Atomen Citronensäure. Die Aconitsäure ist, wie schon aus Dahlström's Analyse bekannt geworden ist, zusammengesetzt aus $C^4H^2O^3$, oder sie ist Citronensäure, von der man 1 Atom Wasser abgezogen hat. Wenn die Citronensäure nur mit Wasser verbunden ist, oder wenn die Doppelsäure von der Base abgeschieden wird, ohne dabei Gelegenheit zu haben, mehr Wasser aufzunehmen, als zur Hervorbringung der wasserhaltigen Säure erfordert wird, so erhalten sie sich, und beide Säuren können darauf mit Basen gesättigt und geschieden werden, aber wenn die Citronensäure mit einer Basis verbunden war, so entsteht beim Zusatz von Wasser

ht mehr Aconitsäure, weil sich die Bestandtheile von 1 Atom Wasser mit 1 Atom Aconitsäure einigen und damit Citronensäure bilden, und veränderte $\frac{1}{8}$ von dem citronensauren Salz der herstellen. Die Wirkung des Alkohols von 33 auf das metamorphosirte citronensaure Natron steht darin, dass der Alkohol einen kleinen Theil des aconitsauren Natrons auflöst, während anderer Theil auf Kosten des Wassers im Alkohol zu citronensaurem Natron metamorphosirt d *).

Die Metamorphose des weinsauren Antimond-Kalis betreffend, so ist sie diesem Salz

*) Dumas (Comptes Rendus 1839 1er Sem. p. 528) hat zeigen gesucht, dass ich mich in meinem Urtheile geirrt , weil er das citronensaure Äthyloxyd auf folgende se zusammengesetzt fand:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	52,3	24	52,654
Wasserstoff . .	7,2	40	7,164
Sauerstoff . . .	41,5	14	40,182,

der 1 Atom Citronensäure = 12C + 10H + 11O
3 Atome Äthyloxyd . = 12C + 30H + O
zusammen = 24C + 40H + 12O.

 haben jedoch bereits eine Analyse des citronensauren yloxyds von Malaguti (Jahresb. 1838 S. 321), die mit e + $\frac{4}{4}$Ci übereinstimmt. Ist diese Analyse unrichtig? die von Dumas? oder existirt mehr als ein citronensaures yloxyd, wovon eins von ähnlicher Zusammensetzung, wie die amorphosirten citronensauren Salze? Dumas scheint ei vergessen zu haben, dass die Existenz der von ihm ysirten Verbindung, wenn sie sich bestätigt, in der ptfrage nicht mehr oder weniger beweist, als die Exiz von dem metamorphosirten Silbersalz, welches es de möglich gemacht hat, das Verhalten zu ermitteln.

eigenthümlich, sie findet weder beim weinsauren Kali, noch beim weinsauren Kali-Natron statt. Sie scheint also der doppelten katalytischen Einwirkung der Temperatur und des Antimonoxyds zu bedürfen. Wird das metamorphosirte Salz mit wasserfreiem Alkohol übergossen, und ein Strom von Schwefelwasserstoff durchgeleitet, so wird das Salz davon langsam zersetzt, aber dies kann doch nicht vollständig geschehen. Der Alkohol löst eine Portion Schwefelantimon, er wird gelb und enthält dann auch Schwefeläthyl. Abfiltrirt und abdestillirt, bis nur noch ein geringer Theil übrig ist, setzt sich das Schwefelantimon grösstentheils ab, und das Schwefeläthyl geht mit dem Alkohol über. Der filtrirte Rückstand, in gelinder Wärme zur Trockne verdunstet, lässt eine gummiähnliche Masse zurück, die, aufs Neue in Wasser gelöst und vom Schwefelantimon abfiltrirt, nach dem Verdunsten in gelinder Wärme, eine durchsichtige, wasserklare Masse zurücklässt, welche sauer schmeckt, sich leicht in Wasser löst, ohne den Geruch von weinsauren Salzen verbrennt und kohlensaures Kali zurücklässt. Zuweilen enthält dieses Salz eine Spur von Antimon, welche aus seiner Lösung in Wasser durch Schwefelwasserstoff gefällt werden kann. Der freiwilligen Verdunstung überlassen, schiesst es allmälig in Krystallen an, die dem *Cremor tartari* gleichen, sich aber leicht in Wasser auflösen, beim Verbrennen nicht wie *Cremor tartari* riechen, und beim Sättigen mit kohlensaurem Natron ein Salz geben, welches nicht Seignettesalz ist.

Das metamorphosirte weinsaure Antimonoxyd-Kali enthält also eine andere Säure als Wein-

Man bekommt nicht viel von diesem sauren
weil bei der Zersetzung mit Schwefelwasser-
enau die Menge von Wasser gebildet wird,
r Wiederbildung von *Cremor tartari* erfor-
ist. Man erhält also nicht mehr, als die
Portion, die das Streben des Alkohols nach
r vor der Umsetzung schützen kann.
n bekommt diese Säure wasserhaltig, wenn
tamorphosirte weinsaure Antimonoxyd-Kali
em trocknen Glaskolben tropfenweise mit
concentrirter Schwefelsäure, die weit weni-
trägt, als zur Zersetzung des Salzes nöthig
ersetzt und lange damit gut durchgerührt
damit die Säure so viel als möglich vertheilt
; darauf wird der Kolben verkorkt und
Stunden sich überlassen. Das Gemisch
in keinem offenen Mörser gemacht werden,
es die Feuchtigkeit der Luft schnell absor-
Dann wird wasserfreier Alkohol aufgegossen
amit die Säure ausgezogen. Der abgegos-
Alkohol wird mit ein wenig Wasser ver-
t und in gelinder Wärme verdunstet; worauf
ückstand, welcher immer auch freie Schwe-
re enthält, mit kohlensaurem Baryt gesättigt
abgedunstet wird. Man bekommt ein in
er leichtlösliches Barytsalz, welches zu einer
sen, glasklaren Masse eintrocknet, woraus
ure mit verdünnter Schwefelsäure abgeschie-
erden kann. Die erhaltene Säure ist syrup-
und kann im luftleeren Raum verweilen oder
Wärme gestellt werden, so lange man will,
einzutrocknen oder Zeichen von Krystallisation
eigen. Auch mit wasserfreiem Alkohol und
ntrirter Salzsäure kann diese Säure erhalten

werden, aber sie ist dann sehr schwierig
darzustellen. Die Eigenschaften der Säure
ihrer Salze, so wie auch die gleich beschaff
Eigenschaften der nach ungleichen Bereitu
methoden erhaltenen Säure, zeigen, dass sie w
Weinschwefelsäure noch eine Verbindung
Weinsäure mit Äthyloxyd ist, welche letztere
jedoch dann in Menge eingemischt bekam, w
das metamorphosirte Salz durch Reiben mit Sch
felsäure in einem offenen Mörser zersetzt wu

Ich bin durch andere Arbeiten verhindert
den, die neue Säure zu analysiren und dad
die Untersuchung zu vollenden. Es ist inzwis
sehr wahrscheinlich, dass die neue Säure C^4H
ist, d. h. ein höherer Oxydationsgrad des Rad
der Aconitsäure, und dass sie sich zu der W
säure verhalte, wie die Aconitsäure zur Citro
säure. Der Versuch beweist inzwischen u
streitbar, dass der Wasserverlust beim Erhi
des Antimonsalzes auf einer Metamorphose be
und nicht auf der Verflüchtigung von Hy
wasser, welcher Beweis der Zweck der U
suchung war.

Das, was in Betreff der Salze dieser
Säuren gilt, gilt natürlicher Weise auch für
die andern, mit welchen gleiche Phänomene s
finden, dass sie nämlich neugebildete, anders
sammengesetzte Verbindungen enthalten, die
ungleichen Umständen ein, zwei oder meh
neugebildete organische Oxyde mit der Basis
bunden enthalten können, woraus folgt, dass
durch blosse Berechnung der relativen Quanti
der Elemente in dem erhitzten Rückstande nic
zu einem richtigen Begriff von der Beschaffenhe

Zusammensetzung gelangt, und dass für
xistenz von organischen Oxyden, welche
ls 7 Atome Sauerstoff enthalten, *unmittelbar*
Beweis daraus abgeleitet werden kann.

Die Substitutionstheorie.

ter dem Namen *Substitutionstheorie* stellte
s in seinem Traité de Chimie appliquée
le Sätze auf:

Wird ein wasserstoffhaltiger Körper der
kung eines Salzbilders (Chlor, Brom, Jod),
les Sauerstoffs ausgesetzt, durch welche der
rstoff weggenommen wird, so geht für jedes
ommene Atom Wasserstoff 1 Atom von dem
lder oder $\frac{1}{2}$ Atom Sauerstoff in die Verbin-
ein.

Wenn der wasserstoffhaltige Körper Sauer-
nthält, so gilt dieselbe Regel ohne Modi-
.

Wenn der Körper ausserdem Wasser ent-
so wird dessen Wasserstoff ohne Ersetzung
ommen, verliert der Körper aber darüber
Wasserstoff, so wird dieser in der ange-
Art wieder ersetzt.

s ist von den meisten so verstanden wor-
dass, wenn z. B. aus dem Oxyd $C^4H^{10}O$
tome Wasserstoff weggenommen, und durch
Chlor ersetzt werden, der Körper $C^4\genfrac{}{}{0pt}{}{Cl^4}{H^6}O$
e, worin die vier Wasserstoffatome durch
e Chlor substituirt worden seien. Ich führte
Beispiel im vorigen Jahresberichte bereits
d habe ausserdem in diesem wie in mehre-
vorhergehenden Jahresberichte eine Menge
le von einer solchen Auslegung der Sub-
nstheorie angeführt, wodurch die richtige

Zusammensetzungsweise, ungeachtet der Deutlich keit, mit welcher sie sich in dem Resultat da Analyse ausdrückte, dem verborgen bleibt, we cher die Theorie so anwendet.

In dem vorhin angeführten Briefe an Pelouz zählte ich viele Beispiele von Verwirrungen au welche die Substitutionstheorie veranlasst hat, un suchte darauf aufmerksam zu machen, dass vo so entschieden elektronegativen Körpern, wi Sauerstoff und Chlor, nicht anzunehmen sei, da sie den Wasserstoff in den Radicalen organisch Oxyde substituiren können, ohne sie in neue um zuändern, die von Sauerstoff höher oxydirt, vo Chlor in Chloride verwandelt werden, und wen Sauerstoff gegenwärtig ist, mit diesem gethei werden.

Dumas*) hat sich darüber auf eine Weise er klärt, die ich für vollkommen befriedigend halt "Wenn Jemand mich behaupten lässt", sagt e "*dass Wasserstoff durch Chlor ersetzt werde*, *dass das Chlor die Rolle des Wasserstoffs spie* so schreibt man mir eine Meinung zu, geg welche ich sehr protestire, denn sie streitet wid alles, was ich in dieser Beziehung geschrieb habe." — "Die Substitutionstheorie drückt n die einfache Relation aus zwischen dem Wasse stoff, welcher weggeht, und dem Chlor, welch an die Stelle kommt, was nach gleichen Volum von beiden geschieht", und endlich: "Sie ist ei *empirische Regel*, auf die man Rücksicht nimm so lange sie Stand hält; wenn Jemand ihr ei

*) Comptes rendus, 1838, 1 Sem. pag. 699 und 702.

Ausdehnung gegeben hat, die nicht in meinem Gedanken lag, so ist das nicht mein Fehler."

Ich habe mit besonderem Vergnügen gesehen, dass Dumas auf diese Weise die Anwendung läugnet, welche seine Landsleute von seiner sogenannten Substitutionstheorie gemacht haben, wozu sie jedoch durch den unangemessenen Namen verleitet worden sind. Eine *empirische Regel* kann man nicht eine *Theorie* nennen, denn die Eigenschaft der ersteren schliesst die Eigenschaft der letzteren aus. Das Wort *Substitution* ist lange vor Dumas in der Wissenschaft angewandt worden, und bedeutet immer, dass ein Körper durch einen anderen, welcher dieselbe Rolle spielt, ersetzt worden ist; so z. B. wird die Kalkerde durch Talkerde, Eisenoxydul, Manganoxydul, u. s. w., der Sauerstoff durch Schwefel, u. s. w., substituirt. Nachher gebrauchte man dieses Wort in dem Sinne, dass es auch hier dieselbe Bedeutung haben sollte. Dumas hat es in einer ausgedehnteren Bedeutung gebraucht, und da er dieses nicht bemerkt hat, so liegt die Ursache des Irrthums in Betreff seiner Meinung in dem gewählten Namen Substitutionstheorie für einen Satz, der nicht eine Theorie ist, sondern nur eine empirische Regel, und die nicht auf das zielt, was man im Allgemeinen unter chemischen Substitutionen versteht. Unstreitig hat jeder Verfasser das Recht, seine Gedanken mit den Worten auszudrücken, die er selbst wählt, aber es muss immer für *seinen Fehler* gehalten werden, wenn er missverstanden wird, darum, weil er Worte in einer ungewöhnlichen Bedeutung gebraucht.

Die *Comptes rendus* der französischen Aca-

demie der Wissenschaften für die Versammlung am 22ten April 1839 enthalten einen Auszug aus einer von Dumas gelesenen Abhandlung, welche die Substitutionstheorie zum Gegenstand hat. Da sie an mich gelangte, als dieser Theil des Jahresberichtes noch nicht gedruckt war, so glaube ich, im Zusammenhang mit dem nun Angeführten, ihren Inhalt und die Betrachtungen darüber, welche sie bei mir hervorgerufen hat, mittheilen zu müssen. Dieser Auszug ist von dem Verfasser selbst gemacht, er kann als ein Ausdruck seiner definitiven Ansicht betrachtet werden, und er scheint auszuweisen, dass diese wirklich von der Art ist, wie man sie vermuthet hatte, dass nämlich das Chlor den Wasserstoff substituire im Sinne der isomorphischen Substitution. Das vorhin Angeführte dürfte also nur als der Ausdruck einer interimistischen Unsicherheit zu betrachten sein, in wie weit die ursprüngliche Idee zu vertheidigen sein möchte. Einer der Endzwecke des Artikels betrifft die Widerlegung der Einwürfe, welche ich gegen die Anwendung der Substitutionstheorie in dieser Bedeutung gemacht habe, und durch die Richtung, die sie dadurch gegen meine Ansichten erhalten hat, ist dabei auch die elektrochemische Theorie, an deren Entwickelung ich in bedeutendem Grade Theil genommen habe, der Gegenstand von Dumas's verwerfendem Urtheil geworden, indem er glaubt, dass sie nicht vereinbar sei, mit der, seiner Meinung nach, weit positiveren Substitutionstheorie, in der Ausdehnung und in dem Geiste genommen, die ich zu bestreiten gesucht habe.

Die Substitutionstheorie umfasst nach Dumas

alle die Fälle, wo in einer Verbindung ein Körper gegen einen andern ausgewechselt wird, der seinen Raum einnimmt; entweder ersetzen gleiche Atome oder Volume von dem neuen Körper den ausgewechselten, oder nicht. Der Fall, wo der eintretende Körper zu gleichen Äquivalenten gegen den substituirten oder ausgewechselten in die Verbindung tritt, kommt am meisten vor und macht eine wesentliche Abtheilung der Substitutionstheorie aus, welche Dumas nun Metalepsie (von μεταληψις, die Nachfolge) nennt.

Dumas hat die interessante Entdeckung gemacht, dass concentrirte Essigsäure, mit Chlorgas, in dem Verhältniss von 0,9 Gramm der ersteren auf ein Liter trocknes Chlorgas, einem fortdauernden Einfluss des directen Sonnenlichts ausgesetzt, ihren Wasserstoff gegen Chlor austauscht, und sich von $C^4 H^6 O^3 + \dot{\bar{H}}$ in $C^4 Cl^6 O^3 + \dot{\bar{H}}$ verwandelt. Über die Einzelheiten und Nebenproducte dieser Metamorphose werde ich in einem folgenden Jahrgang berichten, wenn alles, was damit im Zusammenhange steht, mit der Abhandlung darüber publicirt worden ist. Dieses Factum, welches sehr genau bestimmt und bewiesen zu sein scheint, ist der Grundstein für das Lehrgebäude der Substitutionstheorie. Dumas nennt die neue Säure *Acide chloroacétique*. Diese Säure schiesst in farblosen Krystallen an, die in der Kälte wenig Geruch besitzen, einen scharfen und beissenden Geschmack haben, dabei die Stelle auf der Zunge weiss hinterlassen, auf die Haut gebracht, dieselbe desorganisiren, und Blasen und Geschwüre, wie von Essigsäure verursachen. Sie schmilzt bei $+ 64^0$, und kocht bei $+ 200^0$ ohne zersetzt zu werden. In ge-

schmolzenem Zustande ist ihr specif. Gewicht = 1, 617, verglichen mit dem von Wasser bei + 13°. Sie zerfliesst stark, löst sich leicht in Wasser, die Lösung schmeckt sauer, röthet Lakmus, bleicht dieses aber nicht. Das Wasseratom wird gegen andere Basen ausgewechselt, mit Kali und Ammoniak werden krystallisirende, nicht zerfliessende Salze erhalten, Silberoxyd bildet damit ein krystallisirendes Salz, welches in Wasser schwerlöslich ist.

Die Formel dieser Salze ist $\dot{R} + C^4 Cl^6 O^3$. Überschuss von Kali zersetzt sie in kohlensaures Alkali und Formylsuperchlorid, wobei die Hälfte des Kohlenstoffs in Kohlensäure übergeht, und sich 1 Atom Wasser zersetzt, dessen Sauerstoff in die Kohlensäure aufgenommen wird, während die übrigbleibenden 2 Atome Kohlenstoff mit 2 Atomen Wasserstoff Formyl bilden, welches sich mit dem Chlor verbindet.

Die neue Säure kann auch mit Aethyloxyd verbunden werden, und giebt durch Destillation mit Alkohol und Schwefelsäure eine Aetherart, die mit dem Alkohol übergeht und daraus durch Wasser gefällt wird in Gestalt einer ölartigen, farblosen Flüssigkeit, deren Geruch dem Münzenöl ähnlich ist. Die Analyse derselben stimmte mit 1 Atom der neuen Säure und 1 Atom Aethyloxyd überein.

Auf diese Thatsachen gründet Dumas nun seine erweiterte Substitutionstheorie auf folgende Weise.

"Es ist eine organische Säure, die Essigsäure, bei der es glückte, allen Wasserstoff abzuscheiden und ihn durch Chlor zu ersetzen. Es ist

Essig ohne Wasserstoff, Chloressig. Aber es ist ein bemerkenswerther Umstand, besonders in Hinsicht auf diejenigen, welche nicht geneigt sind, das Chor als einen Körper zu betrachten, der den Wasserstoff in genauer und vollständiger Bedeutung des Worts nicht substituiren könnte, dass die Chloressigsäure eine Säure ist, wie gewöhnliche Essigsäure, deren Eigenschaften unverändert sind, welche dieselbe Menge von Basis sättigt, wie vorher, welche sie vollkommen sättigt, und deren Salze, verglichen mit denen der Essigsäure, Analogien darbieten, voller Interesse und Allgemeinheit."

"Hier haben wir eine neue organische Säure, in deren Zusammensetzung eine bedeutende Menge von Chlor eingegangen ist, aus welcher der Wasserstoff verschwunden, und durch Chlor ersetzt ist, und welche durch diese so unerwartete Substitution nur unbedeutende Veränderungen in ihren physischen Characteren erlitten hat. Die hauptsächlichen Charactere sind unverändert*) und die, welche verändert sind, haben so bestimmte Mo-

*) Wenn unter diesen hauptsächlichen Characteren die allgemeinen Eigenschaften der Säuren verstanden sind, so ist dies gewiss richtig, aber in diesen stimmen alle Säuren mehr oder weniger mit einander überein. Unter den speciellen Eigenschaften scheinen von den wenigen hier angegebenen mehrere wesentlich verschieden zu sein. Die Essigsäure z. B. krystallisirt bei + 4°, die neue Säure bei + 46°; die erstere kocht bei + 100°, die letztere bei + 200°. Essigsaures Kali ist ein sehr stark zerfliessliches Salz, das Salz der neuen Säure zerfliesst nicht. Schon diese drei Verschiedenheiten scheinen so wesentlich zu sein, dass keiner die eine Säure mit der andern zu verwechseln veranlasst werden kann, und sie sind völlig so gross, wie die Unterschiede zwischen z. B. Essigsäure und Ameisensäure.

dificationen erlitten, dass man, in ihrer Art, die Eigenschaften der neuen Säure und ihre Verbindungen voraussehen kann."

"Wenn die Substitutionstheorie, oder, um mich eines Wortes, welches mir passender scheint, zu bedienen, wenn die Metalepsie gestattet, die Bildung dieser aussergewöhnlichen Verbindungen vorauszusehen, wenn sie ihre geringsten Eigenschaften erklärt, wenn sie lehrt solche hervorzubringen, so werden die Chemiker wahrscheinlich finden, dass es von wenig Bedeutung ist, dass die Metalepsie Verschiedenem von dem widerspricht, was man vorher in der Wissenschaft annahm, sie werden begreifen, dass sie die Regel für eine neue Reaction, dass sie ein Naturgesetz ist, und dass man sie in Zukunft in Erwägung ziehen müsse." —

"Die Einführung des Chlors in die Stelle des Wasserstoffs ändert in den äusseren Eigenschaften des Molecüls nichts. Wenn sie im Innern modificirt werden, so findet diese Modification nicht öfterer statt, als wenn eine neue Kraft dazwischen kommt, das Molecül wird zerstört und giebt Veranlassung zur Bildung neuer Verbindungen, wobei die Elemente die ihnen angehörigen Verwandtschaften wieder annehmen und andere beständigere Verbindungen bilden." — —

"Es ist klar, dass, wenn ich mich bei diesem System von auf Thatsachen gegründeten Ideen aufgehalten, ich nicht die elektrochemischen Theorien in Erwägung gezogen habe, auf welche Berzelius die herrschenden Ideen in den Ansichten, welche er geltend zu machen suchte, im Allgemeinen gegründet hat."

"Aber diese elektrochemischen Ideen, diese eigne

Polarität, welche den Moleculen der einfachen Körper beigelegt wird, beruhen sie wohl auf so klaren Thatsachen, dass man sie als einen Glaubensartikel aufstellen könnte? Oder, wenn sie als eine Hypothese betrachtet werden soll, hat die Hypothese die Eigenschaft, zu Thatsachen zu passen, sie mit so völliger Sicherheit voraussehen zu lassen, dass man daraus bei chemischen Untersuchungen Nutzen schöpfen konnte?"

"Man muss zugeben, dass es sich nicht so verhält. Das, was uns in der Mineralchemie leitet, ist der Isomorphismus, eine Theorie, die bekanntlich auf Thatsachen gegründet und, wie auch wohl bekannt ist, wenig mit den elektrochemischen Theorien übereinstimmend ist."

"Wohlan! In der organischen Chemie spielt die Substitutionstheorie dieselbe Rolle, wie der Isomorphismus in der unorganischen, und vielleicht findet man in Zukunft auf dem Erfahrungswege, dass diese beiden allgemeinen Ansichten genauer mit einander verbunden sind, dass sie aus denselben Ursachen entspringen und unter derselben Benennung generalisirt werden können."

"Für den Augenblick kann man aus der Verwandlung der Essigsäure in Chloressigsäure und aus der des Aldehyds in Chloraldehyd, aus dieser Thatsache, wo der ganze Wasserstoffgehalt gegen Chlor zu gleichen Volumen ausgewechselt worden ist, ohne dass die Grundcharactere verändert worden sind, schliessen:"

"*Dass es in der organischen Chemie gewisse Typen giebt, die sich beibehalten, wenn man auch in die Stelle des Wasserstoffs gleiche Volumen Chlor, Brom oder Jod einführt.*"

"Dass heisst, die Substitutionstheorie beruht auf Thatsachen und auf den glänzendsten Thatsachen in der organischen Chemie."

Ich habe mit Dumas's eigenen Worten seine Ansichten angeführt, um ein Probestück zu geben, wie er neue Gesetze stiftet und alte abschafft. Wenn lebhafte und feurige Darstellung eine völlige Gründlichkeit ersetzen könnte, dann unterläge es keinem Zweifel, dass nicht diese Philosophie über die Wissenschaft Beifall erhalten müsse. Aber in der Wissenschaft glückt es selten, durch die Darstellungsweise hinzureissen; der Forscher fordert, dass die Gründe für die Darstellung auf allen Seiten geprüft werden.

Dumas hat eine Verbindung hervorgebracht, die er unter der rationellen Formel $C^4Cl^6O^3 + \dot{H}$ darstellt. Dieses Factum rechnet er zu den *faits les plus éclatants de la Chimie organique*; es ist die Basis für die Substitutionstheorie, von der er vermuthet, dass sie die elektrochemische Theorie umstossen werde, und dass sie mit der Zeit die Isomorphie gleichbedeutend machen werde mit gleichem Zusammensetzungstypus, ganz entgegen den Beweisen von gleichen Zusammensetzungstypen, die nicht isomorph sind, ungeachtet die Elemente absolut dieselben sind. Es zeigt sich dabei jedoch, dass man seine Formel nur auf eine andere Weise zu schreiben braucht, um eine Verbindung von Oxalsäure mit ihrem entsprechenden Chlorid zu haben, nämlich $\text{C}\,\text{Cl}^3 + \ddot{\text{C}}\dot{\text{H}}$, worin die letztere sich sowohl mit dem Oxalat von Wasser, als dem von anderen Basen in Verbindung erhält. Man hat eine Verbindungsart, von der viele Beispiele

bekannt sind, die sowohl einfache als auch zusammengesetzte Radicale enthalten, und von welchen einige, wiewohl nicht alle, die Eigenschaft besitzen, dass das Oxyd mit Basen verbunden und davon abgeschieden werden kann, ohne dass die Verbindung des Oxyds mit dem Chlorid aufgehoben wird. Diese Ansicht hat Dumas weder angeführt noch zur Prüfung aufgenommen, aber wenn sie richtig ist, so ist der neuen, mit unsern bisherigen theoretischen Begriffen nach Dumas's Meinung unvereinbaren Lehre die Grundlage entrissen und sie muss fallen.

Offenbar können Verbindungen von einem Radical, es sei einfach oder zusammengesetzt, mit Sauerstoff und Chlor auf mehrfache Weise betrachtet werden, und sie sind auch früher schon von verschiedenen Chemikern auf zweierlei Weise erklärt worden. Die zuerst richtig bekannt gewordene Verbindung der Art, die des Chroms, kann auf der einen Seite betrachtet werden als eine Verbindung von 1 Atom Chromsuperchlorid mit 2 Atomen Chromsäure, auf der andern als eine Chromsäure, in welcher 1 Aequivalent Sauerstoff durch 1 Aequivalent Chlor ersetzt ist. Die letztere Ansicht ist unläugbar die einfachste, aber es wird ihr von der eigentlichen Substitutionstheorie, in dem Sinn genommen, worin diese Benennung gewöhnlich gebraucht wird, widersprochen, weil das Chromsuperchlorid durch die Chlorverbindungen von anderen Radicalen substituirt werden kann, gleichwie in dem Eisenoxydoxydul das Eisenoxydul durch Manganoxydul, Talkerde, Zinkoxyd u. s. w., und das Eisenoxyd durch Chromoxyd, Manganoxyd und Thonerde substituirt werden kann. Es

ist also nicht schwer, zwischen diesen beiden Ansichten zu wählen.

Dumas's Acide chlor-acetique gehört offenbar zu derselben Klasse von Verbindungen. Das Radical Kohlenstoff ist darin verbunden mit Sauerstoff und mit Chlor. Sie kann auf der einen Seite Oxalsäure sein, worin die Sauerstoffäquivalente zur Hälfte durch eine gleiche Anzahl von Chloräquivalenten ersetzt sind, und auf der andern Seite, wie wir gesehen haben, eine Verbindung von 1 Atom Oxalsäure mit 1 Atom Kohlensequichlorid, $\mathrm{C}Cl^3$. Dass hier die erstere Erklärung nicht passt, zeigt sich klar daraus, dass sie einen Austausch von $1\frac{1}{2}$ Atomen Sauerstoff voraussetzt, und dass das Atomgewicht des neuen Körpers doppelt so gross ist, als diese Ansicht voraussetzt.

Dumas giebt nun eine dritte Ansicht, die mit den beiden vorhergehenden ganz unvereinbar ist, und zufolge welcher das Chlor nicht mehr den elektronegativen Sauerstoff substituirt, sondern den elektropositiven Wasserstoff, und ein Kohlenchlorid $= C^4Cl^6$ bildet, welches dieselben Eigenschaften eines zusammengesetzten Radicals, wie C^4H^6 oder Acetyl haben, und in Verbindung mit 3 Atomen Sauerstoff eine Säure bilden würde, die im Wesentlichen den Eigenschaften nach mit der Acetylsäure übereinstimmte, deren Verschiedenheit von dieser aber schon durch die kurze Beschreibung der neuen Säure dargelegt wird. Es ist die Existenz dieses Radicals und die Übereinstimmung der wesentlichen Eigenschaften seines Oxyds mit der Acetylsäure, welche die neue Substitutionstheorie begründen.

Ohne im Voraus entscheiden zu wollen, welche

von diesen drei Ansichten am längsten die Prüfung aushält, so habe ich hierdurch doch daran erinnern wollen, dass die von Dumas entdeckte Verbindung nicht einzig in ihrer Art ist, und dass die durch die gemeinschaftliche Verbindung eines Radicals mit Chlor und Sauerstoff entstehenden Zusammensetzungen noch auf andere Weise betrachtet werden können, als hier von Dumas angenommen worden ist; denn es ist wichtig, dass Speculationen hierüber nicht ausschliesslich nach einer einzigen Seite hin gerichtet werden, wodurch einseitige und fehlerhafte Theorien entstehen können, da als ziemlich entschieden angenommen werden kann, dass eine theoretische Ansicht, welche nicht alle Verbindungen derselben Art umfasst und gleich wahrscheinlich erklärt, selbst nicht versuchsweise in der Wissenschaft angenommen werden darf.

Um die Übersicht für die, welche diesen Gegenstand in Erwägung ziehen mögen, zu erleichtern, will ich die meisten bekannten Körper von dieser Zusammensetzung anführen, und man wird leicht einsehen, dass die Zahl derselben nicht gering ist, und dass sie sich sowohl auf einfache als auch auf zusammengesetzte Radicale erstrecken.

1. *Verbindungen von elektropositiven Radicalen mit Chlor und Sauerstoff.* Hierher gehören alle sogenannten basischen Chlorüre und Chloride. Ihre Anzahl ist so gross und so wohl bekannt, dass ich die Aufzählung derselben nicht für nöthig erachte. Ich will nur hinzufügen, dass wenn man, nach Dumas's Ansicht über die von ihm ent-

deckte Kohlenstoffverbindung, die gewöhnlichste Bleiverbindung, $PbCl + 3Pb$, mit $Pb^4Cl^2 + 3O$, worin Pb^4Cl^2 ein Radical von Blei und Chlor wäre, repräsentiren wollte, dies wahrscheinlich eben so wenig von dem allgemeinen Urtheil gebilligt werden würde, als wenn man das schwefelsaure Kali mit der Formel $KS + 4O$, worin Schwefelkalium ein zusammengesetztes Radical, und das Salz ein Oxyd wäre, vorstellen wollte. Diese Vergleichung zeigt, dass die Dumas'sche Erklärungsweise eines Gliedes in der Kette im Widerstreit ist nicht nur mit den elektrochemischen Ansichten, sondern auch mit dem Wesentlichen des ganzen gegenwärtigen chemischen Lehrgebäudes.

2. *Verbindungen von elektronegativen Radicalen mit Chlor und Sauerstoff.* Ihre Anzahl ist nicht so gross als die der vorhergehenden. Das längst bekannte Beispiel davon, das Chlorkohlenoxyd, machte sehr lange eine Art Anomalie aus, dessen Zusammensetzungsart man nicht recht einsah. Die erste Leitung in unserem Urtheil über diese Verbindungen gab H. Rose's Analyse der Chromverbindung, von welcher er zeigte, dass sie aus 1 Atom Superchlorid und 2 Atomen Chromsäure besteht, und Peligot's Entdeckung dass das Superchlorid des Chroms durch die Chlorverbindungen anderer Radicale ersetzt werden kann, legte dar, dass Rose's Ansicht unter den ausserdem versuchten die einzige ist, welche die Beschaffenheit dieser Verbindung befriedigend erklärt, weil sie dabei auf alle anderen bis jetzt bekannten Beispiele anwendbar ist.

A. *Mit einfachen Radicalen.*

Schwefel $SCl^3 + 2\dot{S}$ entdeckt von Regnault (S. 200).

— $SCl^3 + 5\dot{S}$ entdeckt von H. Rose (S. 203).

Kohlenstoff $CCl^3 + \ddot{C}$* Acide chloroacetique, Dumas.

— $CCl^2 + \dot{C}$ Chlorkohlenoxyd, J. Davy's Phosgène.

Molybdän $MoCl^3 + 2\ddot{M}o$, H. Rose (Jahresb. 1839 S. 200).

Wolfram $2WCl^3 + \ddot{W}$, Bonnet (Jahresb. 1839 S. 201).

— $WCl^3 + 2\ddot{W}$, H. Rose (Jahresb. 1839 S. 200).

Chrom $CrCl^3 + 2\ddot{C}r$, H. Rose.

B. *Mit zusammengesetzten Radicalen.*

Acetyl $2C^4H^6Cl^3 + C^4H^6O^3$ von Aether mit Chlor, Malaguti*).

Formyl $C^2H^2Cl^3 + CHO^3$ von essigsaurem Methyloxyd mit Chlor, Laurent.

Benzoyl $C^{14}H^{10}Cl^3 + 2C^{14}H^{10}O^3$ Chlorbenzoyl, Liebig und Wöhler.

Elayl $C^2H^4Cl + C^2H^4O$ Chloräthéral, d'Arcet (Jahresb. 1839 S. 439).

Weniger bekannte binäre Radicale:

- $C^3H^4Cl^2 + C^3H^4O^2$ Mesitic Chloral, Kane (S. weiter unten).
- $C^6H^3Cl^3 + C^6H^3O^2$* Acide chlorophénisique, Laurent (Jahresb. 1838 S. 348).
- $C^6H^4Cl^2 + C^6H^4O^2$* Acide chlorophénisique, Laurent (Jahresb. 1838 S. 354).
- $C^7H^8Cl^2 + C^7H^8O^6$* von Chlor mit Salicin, Piria (S. weiter unten).
- $C^{14}H^{10}Cl^5 + 4C^{14}H^{10}O^5$* Chlorür de Salicyl, Piria (ib.).
- $C^{14}H^6Cl^3 + C^{14}H^6O^3 + NH^3$ Chlorosamid, Piria (ib.).

*) Im Jahresb. 1839 S. 426 habe ich eine andere Formel angeführt, nämlich $C^2H^6O + 2CCl$, welche in so fern grössere Wahrscheinlichkeit für sich hat, als eine solche Verbindung gebildet wird und sich mit gewissen Säuren verbunden erhält, wenn deren Äthyloxydverbindung mit Chlor behandelt wird; aber dies verhindert nicht, dass das, was aus Äther durch Chlor hervorgebracht wird, im isolirten Zustande die hier angeführte Zusammensetzungsformel und ein höheres Atomgewicht haben kann.

Die vorstehenden mit * bezeichneten Körper haben die Eigenschaft, dass, bei der Vereinigung der Säure mit einer Basis oder Wasser, die Verbindung mit dem Chlorid nicht aufgehoben wird, sondern dass sich diese in Verbindung mit eben so vielen Atomen von dem Salz der Säure erhält, als sie vorher Atome von der Säure aufgenommen hätte. Das Chlorid spielt dann gegen die Säure dieselbe Rolle, wie z. B. das Naphtalin oder der Indigo gegen die Schwefelsäure, und die Sättigungscapacität der Säure für Basen ist, so viel wenigstens bis jetzt bekannt geworden, durch die Gegenwart des Chlorids nicht vermindert.

3. *Verbindungen von kohlensaurem Kohlensuperchlorid (Chlorkohlenoxyd) mit anderen Körpern.*

Um die folgenden Formeln nicht unnöthiger Weise zu verlängern, so bezeichne ich hier Aethyl $= C^4H^{10}$ mit Ae; Methyl $= C^2H^6$ mit Me; Formyl $= C^2H^2$ mit F.

$(\ddot{C} + CCl^2) + (\ddot{S} + SCl^2)$, krystallisirte Verbindung, entdeckt von A. Marcet u. Berzelius.

$(\ddot{C} + CCl^2) + 2\dot{A}e\ddot{C}$, Ether chloroxicarbonique, Dumas.

$(\ddot{C} + CCl^2) + 2\dot{M}e\ddot{C}$, Chlorocarbonate de Methylène, Dumas.

$(\ddot{C} + CCl^2) + FCl$, Chloral.

$(\ddot{C} + CCl^2) + F^2Cl$, Methylchloral, Kane.

Von der letzten in dieser Reihe kann auch angenommen werden, dass sie in dem letzten Gliede C^4H^4Cl enthalte, was das Chlorür des Radicals der Citronensäure oder Bernsteinsäure wäre, was jedoch, da durch Einwirkung von Alkalien

Ameisensäure gebildet wird, zweifelhaft zu sein scheint.

Aus dem nun Angeführten ergiebt sich, dass die hierbei angewandte Zusammensetzungsansicht auf die Verbindungen sowohl einfacher als auch zusammengesetzter Radicale gemeinschaftlich mit Chlor und mit Sauerstoff ungezwungen anwendbar ist, weshalb sie vor jeder anderen, nicht überall gleich anwendbaren Zusammensetzungsansicht, Vorzüge zu verdienen scheint.

Versuche zur Begründung einer neuen Theorie über die Zusammensetzung der pflanzensauren Salze. Mekonsäure.

Liebig*) hat uns in einer Arbeit über die Constitution der organischen Säuren mit einer Menge von Metamorphosen von pflanzensauren Salzen bekannt gemacht.

1. *Mekonsäure.* Er hat bei einer neuen Analyse der krystallisirten Mekonsäure gefunden, dass sie, wie er schon früher angegeben hatte, aus $C^7H^2O^6 + \dot{H}$ besteht, und dass das mekonsaure Silberoxyd, welches durch Fällung einer Lösung der Mekonsäure in Wasser mit salpetersaurem Silberoxyd erhalten wird, blendend weiss ist und aus $\dot{Ag} + C^7H^2O^6$ besteht.

Wird aber die Mekonsäure vorher genau mit Ammoniak gesättigt und dann mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, so bekommt man einen gelben breiartigen Niederschlag, und die Flüssigkeit ist sauer. Derselbe gelbe Körper wird auch erhalten, wenn man mekonsaures Silberoxyd wiederholt mit neuem Wasser kocht, bis es citronengelb geworden ist.

Diese gelbe Silberoxydverbindung besteht aus

*) Annal. der Pharmacie XXVI. pag. 118.

66,25 Procent Silberoxyd und 33,75 Procent organischer Oxyde. Die Analyse dieses Körpers gab:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . . .	16,237	14	16,368
Wasserstoff . . .	0,223	2	0,190
Sauerstoff . . .	17,200	11	16,828
Silberoxyd . . .	66,340	3	66,614.

Die Zusammensetzung wurde nur in Betreff der Zahlen, nicht in Rücksicht auf die Natur der organischen Oxyde untersucht. Das Resultat einer solchen Untersuchung würde ganz sicher höchst interessant werden. Wenn 2 Atome Wasserstoff ihre Portion Kohlenstoff und Sauerstoff zu *einem* organischen Oxyd bekommen haben, so bleibt nur Kohlenstoff und Sauerstoff für das andere übrig. Das Verhältniss des Sauerstoffs der Base zu dem der organischen Oxyde weist aus, dass 2 Atome von dem einen Silbersalz sich mit 1 Atom von dem anderen verbunden haben. Es lohnt nicht der Mühe zu rathen, wo man durch Versuche entscheiden kann, aber es kann hier doch bemerkt werden, dass $\dot{A}g\,C^4H^2O^3 + 2\dot{A}g\,C^5O^4$, oder 1 Atom aconitsaures und 2 Atome krokonsaures Silberoxyd, dessen gelbe Farbe die Verbindung hat, vollkommen dem Zahlenresultat der Analyse entspricht.

Komensäure. *Komensäure* giebt unter gleichen Umständen ein weisses und ein gelbes Silberoxydsalz, das weisse Silbersalz besteht aus $\dot{A}g + C^{12}H^6O^9$, und da die wasserhaltige Komensäure aus $C^{12}H^8O^{10} = \dot{H} + C^{12}H^6O^9$ besteht, so sieht es aus, als wäre dies ein Beweis für ein Oxyd, welches 9 Atome Sauerstoff enthalte. Aber da sich schwache Säuren oft zu mehreren Atomen mit 1 Atom des basischen

Oxyde verbinden, so kann $C^{12}H^6O^9$ auch $3C^4H^2O^3$ sein, eine Zusammensetzungsformel, von der wir drei andere in ihren Eigenschaften verschiedene Säuren kennen. Das Sättigungsverhältniss der Säure für Kali wird dieses sicher aufklären.

Das gelbe Salz wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	20,284	6	19,740
Wasserstoff . .	0,697	2	0,537
Sauerstoff . . .	16,912	4	17,243
Silberoxyd . .	62,107	1	62,480.

$= \dot{A}g + C^6H^2O^4$.

Brenzcitronensäure.

Brenzcitronensäure. Liebig hat Robiquet's Angabe (Jahresb. 1839 S. 502) bestätigt, dass man bei der Destillation der Citronensäure zuerst wasserhaltige Brenzcitronensäure bekommt und darauf wasserfreie, die im Ansehen einem Oel gleicht, die sich aber mit Wasser verbindet und darin auflöst. Im Übrigen fand er die von Baup angegebene Zusammensetzung der Brenzcitronensäure unrichtig, und bestätigt dagegen die Richtigkeit der Analyse von Dumas.

Citronensäure.

Liebig bemerkt, dass die Citronensäure, in einer höheren Temperatur geschmolzen, bis sie brenzlich zu riechen anfängt, eine glasartige Masse giebt, die sich in Wasser auflöst, aus dieser Lösung leicht krystallisirt, und dann in Betreff der Form verschieden von den Krystallen der Citronensäure zu sein scheint. Sie giebt ein Silbersalz, welches nicht körnig ist, sondern ein äusserst feines Pulver bildet, das leicht durchs Filtrum geht, und welches beim Verbrennen theils verpufft, theils zu wurmförmigen Verzweigungen aus-

wächst, was mit dem citronensauren Silber nich
stattfindet. Inzwischen hat es mit diesem gleic
Zusammensetzung.

»Dieses Resultat ist von dem verschieden, wa
ich über das Product von der Behandlung der Citr
nensäure in höherer Temperatur angegeben hab
aber ich habe $\dot{H} + C^4H^4O^4$ angewandt. W
Liebig $2\dot{H} + 3C^4H^4O^4$ angewandt hat, wie si
beim Erhitzen bis zu $+ 100^0$ von der im Han
am gewöhnlichsten vorkommenden fatiscirten Säu
erhalten wird, so musste das Resultat von de
meinigen verschieden ausfallen.

Thaulow*) hat in Liebig's Laboratoriu
ein Doppelsalz von citronensaurem Kali und citr
nensaurem Antimonoxyd untersucht, welches dur
Sättigung des Bicitrats mit Antimonoxyd erhalte
wird. Das Salz schiesst in harten, weissen, glä
zenden Prismen an. Es besteht aus $3\dot{K}\frac{4}{4}\overline{Ci}$ +
$\dot{S}b\frac{4}{4}\overline{Ci} + 3\dot{H}$, und erleidet beim Erhitzen bis
$+ 190^0$ dieselbe Metamorphose, wie andere citr
nensaure Salze.

Cyanursäure.

Cyanursäure. Die Zusammensetzung der Cy
nursäure giebt man $= C^6H^6N^6O^6$ an. Liebi
fand das sogenannte saure cyanursaure Kali beste
hend aus $\dot{K} + C^6N^6H^4O^5$, und das neutrale aus 2
$+ C^6N^6H^2O^4$. Das cyanursaure Silberoxyd, s
wie es aus neutralem cyanursaurem Ammoniak mi
salpetersaurem Silberoxyd erhalten wird, wurd
nicht untersucht. Man findet keinen Versuch an
gegeben, um zu bestimmen, ob in den beiden
Kalisalzen, welche aus dem Atom der Säure die

*) Annal. der Pharmac. XXVII, 334.

Bestandtheile von 1 Atom Wasser abscheiden, dieses Wasseratom chemisch gebundenes Wasser ist, oder ob diese Salze 2 verschiedene Säuren enthalten; beides ist möglich. Liebig hat das letztere als sicher angenommen.

Das cyanursäure Silberoxyd, welches aus einer Flüssigkeit gefällt wird, die Ammoniak im Überschuss enthält und damit gekocht wird, ist weiss, schwärzt sich nicht am Lichte, verträgt + 300° ohne Veränderung, und besteht aus $\dot{A}g + C^2N^2O$. Es ist gleich mit dem cyansauren Silberoxyd. So betrachtet es Liebig nicht, sondern er verdreifacht das Atomgewicht und erklärt, dass die Cyanursäure aus $C^6N^6O^3$ bestehe und 3 Atome Silberoxyd sättige, und dass das sogenannte saure Kalisalz aus $\dot{K} + C^6N^6O^3 + 2\dot{H}$ und das sogenannte neutrale Kalisalz aus $2\dot{K} + C^6N^6O^3 + \dot{H}$ bestehe. Diese ganze Discussion beruht nun wesentlich auf dem, was der Silberniederschlag ist. Es ist klar, dass wenn er das ist, was die Zusammensetzung ausweist, und was keiner einzigen seiner angegebenen Eigenschaften widerspricht, nämlich cyansaures Silberoxyd, so enthält der Versuch nichts anderes, als die Hervorbringung dieses Salzes durch eine Metamorphose des cyanursauren Salzes auf nassem Wege.

Asparaginsäure.

Asparaginsäure. Diese Säure ist in wasserhaltigem Zustande nach Liebig's älterer Analyse $= C^8N^2H^{14}O^8$. Durch die Analyse ihres Silbersalzes wurde ausgemittelt, dass sie 2 Atome Wasser enthält, und dass die wasserfreie Säure die Zusammensetzung hat, welche ich in meinem Lehrbuche der Chemie (dritte deutsche Aufl. VII,

321) aus Liebig's und Pelouze's vergleichenden Analysen hergeleitet habe, nämlich $= C^8N^2 H^{10}O^6$; aber da sie, auf diese Quantität der Bestandtheile der Säure, sowohl 2 Atome Wasser als auch 2 Atome Silberoxyd aufnimmt, so ist es ziemlich klar, dass dieses 2 Atome von der Säure ausmacht, die dann aus $C^4NH^5 + 3O$ besteht. Hierbei ist es bemerkenswerth, dass die Atomzahlen des Stickstoffs und Wasserstoffs ungerade Zahlen sind, was weniger gewöhnlich aber nicht beispiellos ist.

Galläpfelsäure.

Galläpfelsäure. Man hat angenommen, dass die krystallisirte Galläpfelsäure, welche bei $+100^0$ 1 Atom Wasser verliert, wasserfrei sei und aus $C^7H^6O^5$ bestehe. Liebig's Analyse des galläpfelsauren Bleioxyds und des zweifach galläpfelsauren Ammoniumoxyds zeigen, dass dem nicht so ist, und in der That streitet jene Annahme gegen gewöhnliche Verhältnisse. Das bei $+160^0$ getrocknete Bleisalz verliert 1 Atom Wasser und besteht aus $\dot{P}b + C^7H^4O^4$, woraus man also einsieht, dass die bei $+100^0$ getrocknete Säure $= \dot{H} + C^7H^4O^4$ ist. Das saure Ammoniumoxydsalz ist aus $\dot{N}H^4 + 2C^7H^4O^4$ zusammengesetzt.

Wird galläpfelsaures Ammoniak mit basischem essigsauren Bleioxyd gefällt, indem man dieses im Überschuss zusetzt und damit kocht, so wird es gelb, krystallinisch körnig und metamorphosirt. Beim Trocknen wird es grauweiss. Dabei entsteht ein basisches Salz, welches aus $2\dot{P}b + C^4H^2O^3$ besteht.

Eichengerbsäure.

Eichengerbsäure. Liebig hat das Resultat meiner Analyse des eichengerbsauren Bleioxyds mit

späteren Ansichten über die Zusammensetzung der Gerbsäure durch Annahme eines Wassergehalts darin zu vereinigen gesucht. Meine Analysen waren zwar so gut gemacht, als sie 1813 gemacht werden konnten; aber wir hatten damals keine scharfe Trocknungsmethode, und sie konnten also im Wassergehalte leicht fehlerhaft sein.

Die Analyse der Gerbsäure von Liebig und Pelouze, und ich kann hinzufügen, auch die von mir, scheint die Zusammensetzung $= C^{18}H^{16}O^{12}$ zu geben; aber dies kann nicht ein einziges Atom von einem einfachen Oxyd sein, nach dem, was ich im Vorhergehenden angeführt habe, es müssen 2 Atome sein, so dass das Atom der Gerbsäure aus $C^9H^8O^6$ besteht, was mit der sehr natürlichen Annahme, dass diese Säure, gleichwie alle anderen, nur wasserhaltig erhalten wird, $\dot{H} + C^9H^6O^5$ giebt. Aus der Verbindungscapacität kann nicht wohl geschlossen werden, was 1 Atom ist; denn sie giebt, wie schwache Säuren überhaupt, leichter saure Salze als neutrale, und sie hat viele Verbindungsgrade. Aber sie bietet noch eine andere Schwierigkeit dar, dass sie nämlich bei der Sättigung mit einer alkalischen Basis sogleich gelb wird, als Beweis von einer Veränderung der inneren Zusammensetzung, wodurch es unmöglich wird, ein genaues analytisches Resultat zu bekommen. Die gelb gewordene Verbindung giebt nie wieder farblose Gerbsäure, sondern ein Gemisch von farbloser und metamorphosirter.

Liebig hat ein gerbsaures Bleioxyd untersucht, welches er auf die Weise erhalten hatte, dass er eine Lösung von farbloser Gerbsäure in eine Lö-

sung von essigsaurem Bleioxyd, die im Überschuss angewandt wurde, tropfte. Der Niederschlag wird sogleich gelblich, und völlig gelb, wenn er ¼ Stunde in der Flüssigkeit gekocht wird. Er lässt sich leicht auswaschen und wird durch Trocknen bei + 100° weissgrau. Er wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	20,541	18	21,09
Wasserstoff . . .	1,110	10	0,95
Sauerstoff	12,519	9	13,81
Bleioxyd	64,830 *)	3	64,15.

Also $= 3\dot{P}b + C^{18}H^{10}O^{9}$. Die Atomzahl des Wasserstoffs kann nicht durch 3 und die des Sauerstoffs nicht durch 2 getheilt werden; wir hätten hier also den Beweis für eine Säure, die sich mit 3 Atomen Basis zu einem neutralen Salz verbindet. Untersuchen wir einen Augenblick das Resultat. Gelbe gerbsaure Salze sind durch ein Product der Katalyse gefärbt und geben, wie ich erwähnt habe, gefärbte Gerbsäure, wenn man sie zersetzt, wobei in den Bleisalzen das Färbende dem neugebildeten schwerlöslichen Bleisalze oder, wenn die Zersetzung mit Schwefelwasserstoff geschieht, dem Schwefelblei, sehr oft einem grossen Theil nach anhängt, wie Liebig dieses schon lange vorher gezeigt hat. Die Analyse hat ½ Procent Kohlenstoff zu wenig gegeben. Sie gab 0,16 Wasserstoff mehr, als die Rechnung voraussetzt; Liebig verbrannte 1,454 Gr. Bleisalz, dies zeigt, dass er unter den Verbrennungsproducten 2,1 Centi-

*) In 2 anderen Analysen waren 64,0 und 64,09 Procent Bleioxyd erhalten worden.

gamme Wasser zu viel erhalten hat. So schlecht rechnet Liebig nicht aus. Was beweist alles dieses? Dass die Analyse mit einem basischen korbsauren Bleioxyd gemacht worden ist, welches sich in einer fortschreitenden, aber unvollendeten Metamorphose befand, dessen Analyse von Liebig so gut gemacht ist, als man von ihm mit Recht erwarten darf, aber deren Resultat niemals mit einer Berechnung übereinstimmen kann. Man müsste sonst annehmen können, dass, wenn von $Pb + 2C^9H^6O^5$ ein Atom Wasser weggegangen ist, übrig bliebe:

	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	6	21,056
Wasserstoff . .	4	1,146
Sauerstoff . . .	3	13,774
Bleioxyd	1	64,024

was mit der Analyse genauer übereinstimmt, als Liebig's eigne Berechnung.

Weinsäure.

Liebig hat ferner die Einzelheiten von den oben angeführten Versuchen über die Metamorphose des weinsauren Antimonoxydkali's mitgetheilt. Er fand, dass weinsaures Silberoxyd diese Metamorphose nicht erleidet, dass sie aber bei dem traubensauren Kali-Antimonoxyd eben so stattfindet, wie bei dem weinsauren.

Äpfelsäure und ihre Salze.

Liebig hat von zwei jungen Chemikern, Richardson und Metzdorff, einige äpfelsaure Salze untersuchen lassen. Diese Säure erleidet, ungeachtet ihrer Isomerie mit der Citronensäure, in Verbindungen mit Basen nicht die Metamorphose der Citronensäure.

Äpfelsaure Kalkerde. Wird kohlensaure Kalkerde in Äpfelsäure aufgelöst, so bekommt man

eine saure Lösung, die bis zum Kochen erhitzt zu einem Brei von Krystallen erstarrt. Diese Krystalle sind in Wasser schwerlöslich, auch wenn dieses freie Äpfelsäure enthält. Es ist = $\dot{C}a\bar{M}$ + $2\dot{H}$, verliert 1 Atom Wasser bei + 150° und das andere bei + 200°; bei dem Verlust des einen Wasseratoms wird das Salz unlöslich in Wasser.

Das *saure Salz* schiesst beim Verdunsten regelmässig an und besteht dann aus $\dot{C}a\bar{M} + \dot{H}\bar{M} + 8\dot{H}$. Bei + 100° verliert es 3 Atome Wasser und erst bei + 185° die übrigen 5, so dass dann $\dot{C}a\bar{M}$ + $\dot{H}\bar{M}$ zurückbleibt.

Äpfelsaure Baryterde. Eine Lösung von kohlensaurer Baryterde in freier Äpfelsäure setzt beim Verdunsten in der Wärme ein schweres krystallinisches Pulver ab, welches wasserfreie, neutrale äpfelsaure Baryterde ist. Wird sie unter der Luftpumpe verdunstet, so setzt sie blättrige, in kaltem Wasser leichtlösliche Krystalle an, die auch ein neutrales Salz sind, welches aber zwei Atome Wasser enthält. Wird dieses in Wasser gelöst und die Lösung gekocht, so fällt das wasserfreie Salz in Gestalt eines schweren Pulvers nieder. Das Beispiel von Salzen, die nach ungleichem Wassergehalt ungleiche Löslichkeit haben, erklärt das sonderbare Phänomen, dass gewisse Salze beim Erhitzen aus ihren in der Kälte gesättigten Lösungen niederfallen, z. B. Glaubersalz, weinsaure Kali-Kalkerde, u. s. w. Wenn der Wassergehalt durch die Temperatur verändert wird, und wenn das weniger Wasser enthaltende schwerer löslich ist, so fällt es nieder.

Äpfelsaures Kupferoxyd. Kocht man kohlensaures Kupferoxyd mit überschüssiger Äpfelsäure, so bekommt man ein unlösliches basisches Salz $= Cu^3 \bar{M}^2 + 4\dot{H}$. Geschieht die Lösung in der Kälte, so enthält die Äpfelsäure sehr viel Kupferoxyd aufgelöst. Wird die Lösung gekocht, so bekommt man dasselbe Salz, wird sie aber unter der Luftpumpe verdunstet, so schiesst es in wohlausgebildeten, kleinen, dunkelgrünen Krystallen an, die dasselbe Salz sind, die aber 6 Atome Wasser enthalten, und fällt man die Lösung mit Alkohol, so erhält man wieder dasselbe Salz, aber mit 5 Atomen Wasser.

Auf diese Versuche, verglichen mit den Verhältnissen der Phosphorsäure und Arseniksäure, und mit Anwendung von Graham's Ansichten über das Verhältniss des Wassers zu Säuren und Salzen, gründet nun Liebig eine neue Theorie über die Zusammensetzung der organischen Säuren.

Die Säuren können eingetheilt werden in solche, in denen 1 Atom durch 1 Atom von einer Basis, die 1 Atom Sauerstoff enthält, gesättigt wird, in solche, welche von 2 Atomen, und in solche, welche nur von 3 Atomen gesättigt werden. Z. B. wird die Cyansäure, $\bar{Cy}O$, von 1 Atom Silberoxyd gesättigt, die Knallsäure, $\bar{Cy}^2O^2$, von 2 Atomen, und die Cyanursäure, $\bar{Cy}^3O^3$, von 3 Atomen Silberoxyd (Vgl. oben S. 381). Vereinigt sich eine Säure von den beiden letzteren Arten mit nur 1 Atom von der Basis, so haben 1 oder 2 Atome Wasser die fehlenden Atome von der Basis ersetzt. Die Citronensäure und Mekonsäure sind Säuren, welche 11 Atome Sauerstoff enthal-

ten, und 3 Atome Basis sättigen. Die Komensäure und Brenzcitronensäure werden von 2 Atomen Basis gesättigt u. s. w. Wir haben bereits im Vorhergehenden gesehen, wie es sich mit der Citronensäure verhält; die Mekonsäure und Komensäure sehen, aller Wahrscheinlichkeit nach, einer gleichen Entwickelung entgegen, und man kann im Allgemeinen dieser theoretischen Darstellung den Vorwurf machen, dass sie sich nur auf Berechnungen der einfachen Atome gründet, aber nicht auf Untersuchungen der Natur der analysirten und berechneten Zusammensetzung, die unterblieben sind.

Die Veränderung des weinsauren Kali-Antimonoxyds erklärt Liebig nicht so wie Dumas. Liebig betrachtet sie als eine Metamorphose; aber, anstatt anzunehmen, dass das Atom der Weinsäure bei der Metamorphose 2 Atome Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff zu Wasser verbunden verliert, nimmt er an, dass jedes Atom der Säure 2 Atome Wasserstoff verliere, die sich mit dem entsprechenden Sauerstoff aus dem Antimonoxyd zu Wasser vereinigten. Es wäre dann eine natürliche Folge, das Salz aus $\dot{K}C^4H^2O^5 + \dot{S}bC^4H^2O^5$ zusammengesetzt zu betrachten, aber Liebig äussert: "Es bleibt nichts anderes übrig, als dass man die Wasserbildung einer partiellen Reduction des Antimonoxyds zuschreibt, und die wirkliche Existenz einer Basis, in metallischem Zustande, und verbunden mit einer Sauerstoffsäure, ist, wenn auch nur für einige gewisse Verbindungen, nicht mehr als eine blosse Vermuthung zu betrachten." Wir haben gesehen, dass

das Verhalten des metamorphosirten Salzes zu Schwefelwasserstoff in Alkohol darlegt, dass sich das Metall darin in Gestalt von $\dddot{S}b$ befindet.

Basische Eisensalze von einigen Pflanzensäuren mit Cyaneisenkalium.

H. Rose*) hat gezeigt, dass einige der Pflanzensäuren, besonders Weinsäure, Traubensäure, Citronensäure und Äpfelsäure, aus denen Eisenoxyd nicht durch Alkali gefällt wird, mit Cyaneisenkalium auch kein Berlinerblau geben, wenn die Lösung vorher mit Alkali basisch gemacht worden ist. Ist aber die Lösung sauer oder neutral, so wird Berlinerblau gefällt. Eisenoxyd in einer Lösung von Rohrzucker aufgelöst, verhält sich eben so; es wird weder durch Alkali gefällt, noch nach dessen Zusatz durch Blutlaugensalz.

Essigsäure, Specifisches Gewicht der gasförmigen wasserhaltigen.

Dumas**) hat das specif. Gewicht der wasserhaltigen Essigsäure in Gasform bestimmt und dasselbe = 2,74 bis 2,77 gefunden. Dies weist einen weniger gewöhnlichen Condensationsgrad der Bestandtheile aus. Die Zusammensetzung der wasserhaltigen Essigsäure, berechnet nach den Volumen der Bestandtheile in Gasform, ist:

2 Volumen gasförmige Essigsäure = 7,0918
2 Volumen Wasser — — = 1,2404

$$\frac{8,3322}{3} = 2,7774$$

Diese 4 Volumen haben sich also zu 3 condensirt, oder um das halbe Volum der Säure oder des Wassers zusammengezogen.

Weinsäure.

Fremy***) hat seine Versuche über die Veränderungen der Weinsäure durch Erhitzung bekannt

*) Poggendorff's Annal. XLIII. pag. 587.

**) Annal. der Pharmacie XXVII. pag. 138.

***) Annal. de Ch. et de Phys. LXVIII. pag. 353.

gemacht, von denen ich im letzten Jahresberichte S. 276), im Vorbeigehen bemerkte, dass sie zu erwarten seien, und wovon ich dann die Hauptresultate würde anführen können. Die Weinsäure hat nämlich, wie die Phosphorsäure, die Eigenschaft, durch Einwirkung einer höheren Temperatur ihre Sättigungscapacität zu verändern. Die Ursache dieser Veränderung können wir natürlicher Weise durch Versuche nicht ausmitteln, wir müssen uns mit Vermuthungen darüber begnügen. Die Vermuthung, welche meiner Meinung nach den wahrscheinlichsten Begriff von dem, was hier vorgeht, giebt, ist folgende: In einer wasserfreien Säure liegen die Elemente vielleicht auf die einfachste Weise geordnet, in einer wasserhaltigen wahrscheinlich auf eine andere Weise. Ich wiederhole ein Beispiel, welches ich im Jahresberichte 1838 S. 142 angeführt habe. Es ist höchst wahrscheinlich, dass in der wasserfreien Schwefelsäure die 3 Sauerstoffatome zusammen in einer triangulären Ebene liegen, und das Schwefelatom oben darauf, so dass sie alle 4 ein reguläres Tetraëder bilden. In der wasserhaltigen Schwefelsäure und den schwefelsauren Salzen dagegen ist es wahrscheinlich, dass die 3 Sauerstoffatome der Schwefelsäure und das 1 Atom Sauerstoff der Base eine quadratische Ebene ausmachen, und dass das Atom des Schwefels auf der einen und das Atom des Radicals der Basis auf der anderen Seite von dieser Ebene liegt, so dass sie alle 6 zusammen ein Octaëder bilden. Dies mag nun so sein, oder nicht, so ist es klar, dass die relative Lage der Atome in beiden nicht dieselbe sein kann, ich bediene mich hier der Vorstellung nur

eines Beispiels, welches, wenn es auch voll-
men unrichtig wäre, die Idee, welche ich aus-
ken will, eben so gut aufklären kann, als wenn
ie richtige wäre. In der Verbindung $\dot{H} + 2\ddot{S}$
die relative Lage der Atome wieder eine an-
sein, und bei jeder Veränderung der Ver-
ngsproportionen muss in der relativen Lage
einfachen Atome eine Veränderung stattfinden.
nen wir an, dass sie aus $\ddot{S} + \dot{H}\ddot{S}$ besteht, so
en bei dem Eintritt von noch einem $\dot{H}$ die
rstoffatome in $\ddot{S}$ umgelegt werden. Ist die
andtschaft, durch welche die Veränderung in
Verbindungsproportionen bedingt wird, stark,
erfolgt die Veränderung der relativen Lage,
bei der Schwefelsäure augenblicklich, ist sie
ächer, so erfolgt sie langsam, ist sie sehr
ach, so erfolgt sie oft nicht, sondern die re-
en Lagen erhalten sich durch eine grössere
, als die der Verwandtschaft ist. Setzen wir
einen Augenblick voraus, dass die Schwefel-
e eine sehr schwache Säure sei, oder dass
eine sehr schwache Säure vor uns hätten, von
her das gilt, was wir über die relative Lage
Atome in der Schwefelsäure gesagt haben.
e schwache Säure wollen wir mit der Formel
zeichnen. Es ist klar, dass in der Verbin-
$\dot{H} + \ddot{R}$ die Wasserstoffatome mit der grössten
htigkeit gegen die Atome von stärkeren Ba-
dicalen vertauscht werden, ohne dass sich
Lage der übrigen Atome verändert, wir be-
men $K\ddot{R}$, $Fe\ddot{R}$ u. s. w. Dasselbe findet auch
$\dot{H} + 2\ddot{R}$ statt und wir bekommen sogleich
^{2}, $Fe\ddot{R}^{2}$; um aber in diese Verbindung noch

1 Atom Wasser, Kali oder Eisenoxyd einzubr
gen, ist eine Veränderung in der relativen L
der übrigen einfachen Atome erforderlich,
diese bedarf Zeit, und wir können $\dot{K}\ddot{R}^2$ m
lange vermischt haben, selbst $\dot{K}$ abscheiden,
vor die Umsetzung einige bedeutende Fortsch
gemacht hat. Lässt man sie aber die gehö
Zeit auf einander einwirken, so erfolgt die U
setzung und man bekommt $2\dot{K}\ddot{R}$ von $\dot{K}\ddot{R}^2$.

Stellen wir uns nun vor, dass $\ddot{R}$ nicht flü
tig sei, so muss, wenn $\dot{H}\ddot{R}$ bis zu einer ge
sen Temperatur erhitzt wird, die Tension
Wassers grösser werden als die Verwandtsch
es muss dann allmälig weggehen, bis $\dot{H}\ddot{R}+\ddot{R}$
rückbleibt, worin sich die Lage der Atome
mälig verändert nach Bedarf, und am Ende
auch die andere Hälfte des Wassers weg, und
Atome legen sich dann zu $\ddot{R}$ um. Hierbei is
denkbar, dass chemische Verbindungen mit
Zeit gebildet und wieder zerstört werden,
z. B. $\ddot{R}+3\dot{H}\ddot{R}$, $\ddot{R}+2\dot{H}\ddot{R}$, $\dot{H}\ddot{R}+\ddot{R}+2$, $+3$
4, + 6 u. s. w. $\ddot{R}$, bevor alles Wasser defi
weg ist. Kommt nun Wasser zu $\ddot{R}$, so beg
eine neue Umsetzung in umgekehrter Ordnu
es bilden sich allmälig kleine Portionen $\dot{H}\ddot{R}$,
am Ende, wenn so viele Atome Wasser hinz
kommen sind, als womit sich $\ddot{R}$ verbinden k
$\dot{H}\ddot{R}$. Wird $\dot{H}\ddot{R}$ z. B. mit Kali versetzt, so
kommt man, so lange die Umsetzung $\dot{H}\ddot{R}$ n
überschritten hat, sogleich $\dot{K}\ddot{R}^2$; um aber $\dot{K}\ddot{R}$
bilden, ist, wenn auch nicht so lange Zeit,

Bildung von ḢṘ, doch wenigstens ein gewis-
Zeitraum nöthig. Mehrere Verfasser schreiben
Wasser hierbei eine specifische Wirkung zu,
es ist klar, dass ein jedes flüssige, wenig
ke, basische und flüchtige Oxyd ganz dasselbe
würde. Dies ist in der Kürze die Geschichte
dem Verhalten der Weinsäure in einer gewis-
erhöhten Temperatur, sie ist vermuthlich
viele andere, nicht flüchtige, und weniger
ke Säuren anwendbar.

Wird die Weinsäure, in der Quantität von eini-
Grammen (mit grösseren Quantitäten glückt
Versuch, wegen der Schwierigkeit, die Ein-
kung der Wärme durch die ganze Masse gleich-
ig zu machen, weniger sicher), bis zu $+200°$
itzt, so dass sie schmilzt, und in dieser Tem-
atur eine Weile erhalten, wobei aber diese
nperatur nicht erhöht werden darf, so erhält
, noch ehe sich die Säure gefärbt hat, eine
änderte Weinsäure, die zerfliesslich ist, ganz
lere Eigenschaften als die Weinsäure besitzt,
z. B. mit Kalkerde und Baryterde lösliche Salze
bt. Man löst die Säure in Wasser, sättigt sie
schnell als möglich mit kohlensaurer Baryterde
er kohlensaurer Kalkerde, wobei die noch un-
änderte Weinsäure, ḢT̈, mit der Erde ausge-
t wird, und das neue Salz aufgelöst bleibt,
lches man mit Alkohol ausfällt und auswäscht,
d darauf im luftleeren Raum trocknet. Das Ba-
salz, in wenig Wasser aufgelöst, mit Schwe-
säure zersetzt, schnell filtrirt und im luftleeren
um verdunstet, giebt die Säure, wiewohl alles
hnell geschehen muss, wenn nicht die gewöhn-

liche Form der Weinsäure daraus wieder gebi
werden soll.

Die neue Säure nennt Fremy Acide tart
que. Sie entsteht auf die Weise, dass die W
säure $\frac{1}{4}$ von ihrem Wasser verliert und dann
steht aus $4C^4H^4O^5 + 3\dot{H}$, welche 3 Atome W
ser gegen Basen ausgetauscht werden.

Sie krystallisirt nicht, sondern bildet einen
cken zähen Syrup. In diesem Zustande kann
aufbewahrt werden, aber in Wasser gelöst ist
innerhalb 12 bis 24 Stunden in gewöhnliche W
säure verwandelt, und in noch viel kürzerer Z
wenn die Lösung erhitzt wird. Sie ist in Alk
löslich. Ihre Salze sind darin unlöslich. Alka
beschleunigen den Übergang in gewöhnliche W
säure mehr, als Wasser. Mit Bleioxyd bildet
ein schwer lösliches Salz, welches erhalten w
wenn man die frisch bereitete Lösung der Sä
in salpetersaures oder essigsaures Bleioxyd tro
und das Salz schnell abgewaschen wird. Da
das Auswaschen 12 Stunden, so hat man gewö
liches weinsaures Kali auf dem Filtrum.

Fremy analysirte die wasserhaltige Säure,
wie auch die Säure in dem Bleisalz, und b
stimmte die Quantität von Basis in den von Kryst
wasser befreieten Salzen der Kalk- und Baryter
Sie stimmten alle mit der Formel $3\dot{R} + 4C^4H^4O$
das Bleisalz ist wasserfrei und die beiden Er
salze enthalten 3 Atome Krystallwasser.

Fremy betrachtet, vermuthlich mit alle
Grunde, die Säure als eine Doppelsäure und ih
Salze als Doppelsalze, zusammengesetzt nach de

rmeln = $3\dot{H}C^4H^4O^5 + C^4H^4O^5$ oder $2\dot{H}\ddot{T}$ $\dot{H}\ddot{T}^2$ und $3\dot{R}C^4H^4O^5 + C^4H^4C^5$ oder $2\dot{R}\ddot{T} + \dot{R}\ddot{T}^2$.

Wird die vorhergehende Säure, nachdem sie mal geschmolzen ist und sie sich durch die rwandlung flüssig erhält, lange bei + 180° lten, so geht noch mehr Wasser weg, bis r Rückstand $\dot{H} + 2C^4H^4O^5$ ist. Er nennt sie n *Acide tartrelique*, sie ist nämlich nun die ure des letzten Gliedes der vorhergehenden rmeln für die Tartralsäure.

Diese Säure ist zerfliesslich, aber weniger wie vorhergehende, ein wenig gefärbt, was jedoch e Folge von zu lange fortgesetzter Erhitzung sein scheint. Sie krystallisirt nicht und löst h leicht in Alkohol. Wird ihre Lösung in asser mit kohlensaurem Kalk oder Baryt gesät- t, so bildet sie lösliche Salze, welche durch kohol in syrupähnlicher Gestalt gefällt werden. hat die Salze mit Bleioxyd, Kalkerde und Ba- erde analysirt. Ihre Formel ist $\dot{R} + 2C^4H^4O^5$. Wasser gehen sowohl die Säure als auch ihre lze ziemlich schnell in die vorhergehenden zu- ck und von diesen in die gewöhnlichen wein- uren, aber sie werden dann sauer.

Statt der von Fremy für diese Säuren ge- hlten Namen, wäre es wohl einfacher gewesen, durch Hinzufügung der Buchstaben a, b und c, eichwie die Phosphorsäuren, zu bezeichnen; n es sind offenbar nicht verschiedene Säuren, ndern dieselbe Säure in verschiedenen Modifi- tionen, oder, vielleicht noch richtiger, ganz selben Salze, chemisch verbunden mit ver- hiedenen Atomen der wasserfreien Säure.

Fremy fügt hinzu, dass, wenn die Operation eher unterbrochen werde, als alle Säure wasserfrei geworden sei, und man sie dann in Wasser löse und sogleich mit Bleizucker fälle, Niederschläge erhalten würden, die viel mehr Säure enthielten, als der Zusammensetzung der tartrelsauren Salze entspreche. Hier bildet sich also das, was wir in dem angeführten theoretischen Beispiel mit $\dot{H}\ddot{R} + 2\ddot{R}$, $\dot{H}\ddot{R} + 3\ddot{R}$ u. s. w. ausdrückten.

Wasserfreie Weinsäure. Nachdem die vorhergehende Säure angefangen hat, bei + 180° gelb zu werden, fährt sie fort Wasser zu verlieren, bis sie wasserfrei geworden ist, aber sie wird dann zugleich gefärbt. Man kann sie jedoch ungefärbt bekommen, wenn man 15 bis 20 Grammen pulverisirter Weinsäure in einer Porcellanschale über einige wenige glühende Kohlen stellt. Die Masse schmilzt zuerst, durchläuft dann alle vorhergehenden Modificationen und bläht sich innerhalb 4 bis 5 Minuten zu einer porösen weissen Masse, die wasserfreie Weinsäure ist, auf. Diese Modification der Weinsäure ist es, welche bereits schon vor mehreren Jahren von Braconnot entdeckt wurde. Sie wird nun aus der Schale genommen und darauf eine kleine Weile im Wasserbade bei + 150° erhalten. Vor dieser letzten Operation wird sie mit Wasser geléeartig und schwierig auszuwaschen, nach derselben wird sie von Wasser nicht augenblicklich angegriffen, es zieht dieses nur ein wenig Tartrelsäure aus. Wenn das Wasser nicht mehr Lackmus röthet, wird sie zwischen trocknem Löschpapier ausgepresst und schnell im luftleeren Raume getrocknet.

Sie ist nun rein, schmeckt schwach säuerlich, ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther. Lange in Wasser verwahrt, durchgeht sie alle die vorhergehenden Wasser-Verbindungs-Grade und endigt mit dem Übergang zu gewöhnlicher Weinsäure. Diese Veränderung wird durch Wärme und Alkalien beschleunigt.

Durch Schwefelsäure werden ebenfalls die beiden ersten der vorhergehenden Modificationen ohne Anwendung von Wärme hervorgebracht. Die wasserfreie Säure erhielt er aber durch Schwefelsäure nicht.

Traubensäure.

Fremy hat gefunden, dass die Traubensäure ganz dieselben Modificationen giebt, wie die Weinsäure, aber sie bedarf dazu einer etwas höheren Temperatur. Die Säuren, welche erhalten werden, ihre Salze und Zusammensetzung sind ganz gleich mit denen der Weinsäure, und was über die einen gilt, gilt auch genau von den anderen; aber dessen ungeachtet sind sie nicht dieselben, wie die von der Weinsäure, sondern sie sind Modificationen der Traubensäure, welche von ihnen in Wasser wiedergebildet wird. Hierdurch wird die Angabe widerlegt, welche in einem der vorhergehenden Jahresberichte angeführt wurde, dass nämlich die geschmolzene Traubensäure bei der Wiederauflösung in Wasser in Weinsäure verwandelt werden sollte.

Man ist dem Verfasser dieser verdienstvollen Arbeit Dank schuldig für die grosse Sorgfalt, die er darauf verwandt, und für die Klarheit, womit er die Resultate dargestellt hat, so dass daraus eine theoretische Ansicht über die chemische Con-

stitution dieser, dem Ansehen nach sonderbaren Verbindungen gezogen werden konnte.

E. Simon*) hat gezeigt, dass die Krystalle der Weinsäure, selbst in Stückchen von der Grösse eines Stecknadelknopfs angewandt, durch Erhitzung elektrisch polarisch werden, oft viel stärker, als Turmaline. Die Krystalle der Traubensäure werden dagegen nicht elektrisch, wodurch die Krystalle von beiden Säuren sogleich von einander unterschieden werden können.

Aconitsäure.

Buchner d. J.**) hat die natürliche Aconitsäure untersucht und die von Dahlström dafür gefundene Zusammensetzung, nämlich $C^4 H^2 O^3$ für die wasserfreie Säure und $C^4 H^2 O^3 + \dot{H}$ für die krystallisirte Säure, bestätigt. Dies ist die Zusammensetzung der Maleinsäure und der Paramaleinsäure. Es war also von Interesse zu wissen, ob die gleiche Zusammensetzung auch mit gleichen Eigenschaften mit irgend einer derselben verbunden sei. Folgende ist seine Vergleichung mit diesen.

Die Aconitsäure kann nicht in deutlichen Krystallen erhalten werden, man bekommt sie nur in einer krystallisirten Rinde oder in Gestalt warzenähnlicher Zusammenhäufungen von kleinen Krystallen. Sie ist geruchlos, schmeckt angenehm und rein sauer, ist ungefärbt und in der Luft unveränderlich. In Wasser ist sie sehr leicht löslich, auch löst sie sich in Alkohol und Aether. Bei der Verdunstung der Lösungen kriecht sie an den Wänden des Gefässes hoch hinauf. Sie un-

*) Poggendorff's Annal. XLIII. pag. 659.

**) Buchner's Repert. XIII. pag. 145.

terscheidet sich von der Paramaleinsäure durch die Schwerlöslichkeit dieser in Wasser, und von der Maleinsäure durch deren gleichzeitig sauren und hintennach ekelhaften Geschmack. Sie gleicht der Maleinsäure in der Neigung, an den Seiten des Gefässes hinauf zu schiessen, aber sie unterscheidet sich davon durch die Bestimmtheit der prismatischen Krystalle der Maleinsäure. Noch bestimmter unterscheidet sie sich von diesen Säuren durch ihr Verhalten bei der trocknen Destillation. Die beiden Maleinsäuren können ohne Veränderung ihrer Zusammensetzung destillirt werden. Die Aconitsäure dagegen wird dabei zersetzt. Sie schmilzt bei + 140°, wird bräunlich und kocht bei + 160°. Dabei geht eine Flüssigkeit über, die sich beim Erkalten mit kleinen Krystallnadeln erfüllt, während eine braune, extractartige, bittere und in der Luft feucht werdende Masse zurückbleibt. Es ist wahrscheinlich, dass die überdestillirte Säure, Brenzcitronensäure, und dass das bittere Extract mit dem der Citronensäure bei deren Erhitzung wie wir gesehen haben auch Aconitsäure gebildet wird, identisch ist.

Die Salze der Aconitsäure bestehen aus $\dot{R} + C^4H^2O^3$. Sie kann auch mit einigen Basen saure Salze bilden, die jedoch nicht krystallisiren, sondern zähe und durchsichtige Massen bilden. Dies ist der Fall mit den sauren Salzen der fixen Alkalien.

Aconitsaures Kali wird nur in Gestalt einer gummiähnlichen Masse erhalten, die an der Luft nicht leicht völlig austrocknet.

Das *Natronsalz* ist sehr leichtlöslich in Wasser und bildet eine krystallinische, körnige Rinde,

welche sich langsam absetzt und nur in sehr trockner Luft erhärtet.

Das *Ammoniaksalz* gleicht dem Kalisalz. Mit Überschuss von Säure bekommt man einen unregelmässigen Anschuss von angenehmem säuerlich salzigem Geschmack.

Das *Barytsalz*, $\dot{B}a\,\frac{4}{2}\,\dddot{A}c + 2\dot{\text{H}}$, fällt in Gestalt einer geléeartigen Masse nieder, die nicht krystallinisch wird, ihr Krystallwasser bei + 110° verliert und dann + 200° erträgt ohne verändert zu werden. Dieses Salz ist auch ein Unterscheidungszeichen von der Maleinsäure, deren Barytsalz käsig niederfällt, in der Flüssigkeit aber bald krystallinisch wird, was mit dem citronensauren Salz nicht stattfindet.

Das *Kalksalz* ist etwas löslich in Wasser; es setzt sich aus einem Gemisch der Lösungen von aconitsaurem Kali und Chlorcalcium nach einer Weile in kleinen wasserklaren Prismen ab.

Die *Salze* der *Talkerde* und des *Zinkoxyds* werden nicht durch aconitsaures Alkali gefällt.

Eisenoxydsalze geben einen rothen Niederschlag, ähnlich dem bernsteinsauren Eisenoxyd.

Das *Bleioxydsalz* fällt farblos und flockig nieder, es wird nicht wie das maleinsaure, krystallinisch. Durch Kochen mit Wasser fällt es etwas zusammen, wird aber wenig aufgelöst. Es enthält 1 Atom Krystallwasser, das es bei + 140° verliert.

Das *Kupferoxydsalz* wird durch Auflösen von kohlensaurem Kupferoxyd in der Säure erhalten, und schiesst während der Verdunstung der grünen Lösung in der Luft in ziemlich schwerlöslichen, unregelmässigen, blaugrünen Krystallen an.

Beim Kochen wird die Säure metamorphosirt, es fällt Kupferoxydul nieder und am Ende bleibt eine grüne Lösung von einem Kupfersalz mit einer anderen Säure übrig, die noch nicht untersucht ist.

Das *Quecksilberoxydulsalz* bildet einen weissen, feinkörnigen Niederschlag.

Das *Quecksilberoxydsalz* wird, durch doppelte Zersetzung mit dem Chlorid gebildet, wenig gefällt, aber es wird direct aus der Säure und dem Oxyd erhalten. Es ist weiss, pulverförmig und schwerlöslich in Wasser. Es verträgt das Kochen.

Das *Silbersalz* wird aus salpetersaurem Silberoxyd nicht durch die Säure, sondern nur durch ihre Salze gefällt. Es ist weiss, pulverförmig und bildet nicht glänzende Krystalle, wie das maleinsaure Silberoxyd. Es verträgt bis zu + 150°, darüber wird es zersetzt mit einer Art Explosion. Beim Kochen mit Wasser wird Silber reducirt und in der Lösung ein schwerlösliches Silberoxydsalz einer anderen Säure gebildet, die abgeschieden krystallisiren kann (Mesoxalsäure?). Dabei entwickelt sich nichts gasförmiges, und die neue Säure ist nicht Ameisensäure, Essigsäure oder Weinsäure. Buchner hat versprochen sie weiter zu untersuchen.

Künstliche Aconitsäure.

In meinem Lehrburch der Chemie habe ich eine Methode angeführt, die Aconitsäure künstlich aus Citronensäure durch Erhitzung hervorzubringen. Diese Methode liefert sehr wenig und ist mit einer sehr schwierigen Abscheidung bitterer extractähnlicher Substanz verbunden. Aus den Versuchen, welche ich S. 355 angeführt habe, geht eine neue Methode hervor, um diese Säure

hervorzubringen, bei der der ganze Gehalt an Citronensäure durch successive Operationen in Aconitsäure verwandelt werden kann. Sie besteht darin, dass man die Citronensäure mit Natron sättigt, mit salpetersaurem Silberoxyd fällt, den Niederschlag in der Flüssigkeit bis zu $+60^0$ erhitzt, das Silbersalz darauf in wasserfreiem Alkohol mit concentrirter Schwefelsäure zersetzt (ich bin überzeugt, dass dies auch mit Schwefelwasserstoff in Wasser gelingt, aber ich habe dies nicht versucht), den Alkohol abdestillirt, die Säure mit kohlensaurem Natron sättigt, das Salz zur Trockne verdunstet und mit Alkohol von 0,833 kocht, worin sich das aconitsaure Salz auflöst mit Zurücklassung des citronensauren Salzes, welches aufs Neue zur Hervorbringung von citronensaurem Silber angewandt wird. Nach Abdestillirung des Alkohols wird das aconitsaure Salz mit salpetersaurem oder essigsaurem Bleioxyd gefällt und die Bleioxydverbindung durch Schwefelwasserstoff auf die gewöhnliche Weise zersetzt.

Zuckersäure (Scheele's künstliche Äpfelsäure).

Ich habe im letzten Jahresberichte S. 277 angeführt, dass Hess gezeigt habe, dass Scheele's künstliche Aepfelsäure nicht mit der Weinsäure gleich zusammengesetzt, sondern dass sie eine mit der Schleimsäure isomerische Säure sei, welche Hess *Zuckersäure* nannte. Thaulow*) hat in Liebig's Laboratorium die Versuche von Hess wiederholt und deren Richtigkeit bestätigt. Er fand das saure Kalisalz $= \dot{K}C^6H^8O^7 + \dot{H}C^6H^8O^7$, und das saure Ammoniaksalz $= NH^4C^6H^8O^7 + \dot{H}C^6H^8O^7$. Es waren diese die einzigen, welche

*) Annal. der Pharmacie XXVII. pag. 113.

krystallisirt werden konnten. Wir werden weiter unten sehen, dass das Atom des Traubenzuckers $= C^6H^{12}O^5$ ist. Die Salpetersäure verwandelt den Rohrzucker in Traubenzucker, sie oxydirt in diesem 4 Atome Wasserstoff zu Wasser und giebt an dem Rückstand 2 Atome Sauerstoff ab.

Thaulow vermischte eine Lösung von dem sauren Kalisalz mit einem grossen Überschuss von essigsaurem Bleioxyd und verdunstete die Lösung, welche sich stark fällte, bis sie unter starker Entwickelung von Essigsäure so dick wie ein Brei wurde. Sie wurde nun mit Wasser angerührt, der körnige Niederschlag wohl ausgewaschen und bei + 100° getrocknet. Bei der Analyse ergab er sich zusammengesetzt aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . . .	9,990	12	10,133
Wasserstoff . . .	0,700	10	0,689
Sauerstoff	12,319	11	12,151
Bleioxyd	76,991	5	77,027.

Es scheint also hier, dass dieses Salz durch das Kochen metamorphosirt worden ist, wobei die Bestandtheile von 3 Atomen Wasser weggegangen sind und eine Verbindung von Bleioxyd mit wenigstens 2 neuen organischen Oxyden zurückgeblieben ist.

Aber so hat dies Thaulow nicht betrachtet. Er hält, gleichwie Liebig, das weggegangene Wasser für chemisch gebundenes Wasser, die richtige Zusammensetzung der Säure $= C^{12}H^{10}O^{11}$, und nimmt an, dass sie eine neue Klasse von Säuren ausmache, die mit nicht weniger als mit 5 Atomen Basis gesättigt werden können. Liebig stimmt in einer Note zu Thaulow's Abhandlung

diesem bei und fügt hinzu, dass dies deutlich erkläre, wie es mit der Isomerie bei vielen organischen Säuren zusammenhänge.

Bei dieser Untersuchung verliess man sich so sicher auf die berechnete Theorie, dass das Bleisalz nicht einmal bei einer etwas höheren Temperatur als + 100° auf einen Gehalt an chemisch gebundenem Wasser geprüft wurde, noch weniger wurde versucht, ob das Salz bei der Zersetzung die Zuckersäure wiedergab. Dieses hat Hess versucht; in einem Briefe hat er mir mitgetheilt, dass Schwefelwasserstoff in Wasser daraus einen sauren Körper abscheide, der ganz andere Eigenschaften habe, als die Zuckersäure, und vielleicht ein Gemisch von zweien sei.

Thaulow's Methode, die Zuckersäure zu bereiten, ist olgende: der Zucker wird mit Salpetersäure nach der gewöhnlichen Vorschrift behandelt, die saure Flüssigkeit mit kohlensaurem Kalk gesättigt, filtrirt, in der Kälte mit Bleizuckerlösung gefällt, das Bleisalz mit Schwefelwasserstoff zersetzt, die Lösung bis zur Austreibung des Schwefelwasserstoffs gekocht, mit Kalihydrat übersättigt und damit gekocht, wobei die Flüssigkeit braun wird und Humin absetzt; der Überschuss von Kali wird mit Essigsäure gesättigt, das Humin abfiltrirt und die Lösung wieder warm mit Bleizucker gefällt; die Wärme veranlasst, dass der Niederschlag schwerer wird und sich leicht auswaschen lässt. Das Bleisalz wird dann mit Schwefelwasserstoff zersetzt.

Chinasäure. Die Analysen der Chinasäure haben in Betreff ihres wahren Atomgewichts verschiedene Bedenklichkeiten übrig gelassen. Liebig hat sie in

seinem Laboratorio auf's Neue von Woskresensky *) analysiren lassen, welcher die krystallisirte Chinasäure zusammengesetzt fand aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	44,297	7	44,221
Wasserstoff . .	6,329	12	6,188
Sauerstoff . . .	49,374	6	49,591.

Diese Säure ist wasserhaltig und besteht aus $\dot{H} + C^7 H^{10} O^5$.

Man kann damit kein neutrales Silbersalz hervorbringen, weil sie metamorphosirt und das Silber reducirt wird. Dagegen kann ein in Wasser lösliches Salz erhalten werden, wenn man kohlensaures Silberoxyd in der Chinasäure auflöst und die Lösung im Dunkeln unter der Luftpumpe zur Krystallisation verdunstet, wobei das Salz in weissen, warzenförmigen, gegen Licht empfindlichen Krystallen anschiesst. Dieses Salz gab bei der Analyse:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	28,457	14	28,468
Wasserstoff . .	3,823	22	3,652
Sauerstoff . . .	29,394	11	29,000
Silberoxyd . .	38,326	1	38,880,

$= \dot{A}g C^7 H^{10} O^5 + \dot{H} C^7 H^{10} O^5$. Es ist also Bichinat oder ein Doppelchinat von Silberoxyd und Wasser. Es reagirt nicht sauer.

Chinasaures Kupferoxyd ist ein schwerlösliches Salz, welches nach Liebig's Methode am besten rein erhalten wird, wenn man eine Lösung von chinasaurem Baryt mit schwefelsaurem Kupferoxyd vermischt. Der fast unvermeidliche Überschuss von dem

*) Annal. der Pharmac. XXVII. pag. 257.

Letzteren wird durch einige Tropfen Barytwasser ausgefällt, die grüne Lösung filtrirt und der freiwilligen Verdunstung überlassen, wobei das Salz auskrystallisirt.

Es enthält auf 2 Atome Salz 5 Atome Krystallwasser, von dem ein Theil unter Verwittern weggeht. Das getrocknete Salz wurde bei der Analyse zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . . .	33,008	7	33,584
Wasserstoff . .	3,940	10	3,917
Sauerstoff	31,931	5	31,388
Kupferoxyd . . .	31,121	1	31,111,

$= Cu C^7 H^{10} O^5$. Diese Versuche haben also den Begriff von der Zusammensetzung der Chinasäure und ihrer Salze aufgeklärt.

Woskresensky hat jedoch nicht die hier gegebene einfache Auslegung der analytischen Resultate gewählt. Seine Ansichten, übereinstimmend mit denen seines Führers Liebig, beruhen auf folgenden Versuchen:

Metamorphosen der Chinasäure.

Wird eine kochendheisse Lösung von chinasaurem Bleioxyd mit einigen Tropfen Ammoniak vermischt, so entsteht ein weisser voluminöser Niederschlag, welcher basisches chinasaures Bleioxyd ist und aus $2\dot{P}b + C^7 H^{10} O^5$ besteht. Er muss schnell gewaschen werden, weil die Base leicht Kohlensäure aus der Luft anzieht. Bei $+ 200^0$ verliert dies Salz Wasser und wird auf die Weise metamorphosirt, dass 2 Atome Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff von der Säure abgehen, so dass $2\dot{P}b\, C^7 H^8 O^4$ übrig bleibt. Anstatt die Säure in der neuen Verbindung darzustellen, hat er sich zu einer Theorie gewandt, nach wel-

cher die Chinasäure aus $C^{14}H^{16}O^{8}$ besteht und von 4 Atomen Wasser in der krystallisirten Säure und von 1 Atom Basis und 3 Atomen Wasser in ihren neutralen Salzen gesättigt wird.

Chinoyl. Chinon.

Er fand ferner, dass, wenn die Chinasäure und ihre Salze mit Braunstein und Schwefelsäure vermischt, dann mit der Hälfte Wasser verdünnt und rasch destillirt werden (bei gelinder Wärme bläht sich die Masse auf und steigt leicht über), ein dicker Rauch in die Vorlage übergeht, der auf dem Glase in gelben Nadeln anschiesst. Nach beendigter Destillation spült man ihn heraus, befreit ihn durch Pressen zwischen Löschpapier von Wasser, und sublimirt ihn ein Paar Mal um, wobei er rein erhalten wird. Woskresensky nennt ihn *Chinoyl*. Dieser Name muss verworfen werden, da die Endigung *yl* ein Radical bedeutet und der neue Körper ein Oxyd ist, und dazu nicht das Oxyd des Radicals der Chinasäure. Besser wäre es gewesen, ihn, analog dem Aceton, *Chinon* zu nennen.

Dieser neue Körper hat folgende Eigenschaften: Er bildet goldgelbe, glänzende Krystalle, ist schwerer als Wasser, schmilzt bei + 100° zu einem gelben Liquidum, verdunstet mit einem durchdringenden Geruch, welcher die Augen reizt. Er sublimirt unverändert, löst sich wenig in Wasser, leichter in Alkohol und Aether, in deren Lösung er schnell metamorphosirt wird und eine rothe Flüssigkeit bildet. Er vereinigt sich mit trocknem Chlor zu einer blassgelben Verbindung, die sich leicht verflüchtigen lässt, sich kaum in Wasser löst, sich mit Ammoniakgas verbindet und damit smaragdgrüne Krystalle bildet. Durch ver-

dünnte und concentrirte Schwefelsäure wird er in einen braunen Körper verwandelt; dasselbe geschieht auch durch Alkalien und durch Ammoniak, welche sich mit dem braunen Körper zu löslichen Verbindungen vereinigen, aus denen durch Säuren der braune Körper gefällt werden kann. Das Chinon wird von Salpetersäure und Salzsäure mit grüner Farbe aufgelöst. Es giebt in den neutralen Salzen von Blei, Kupfer und Silber keine Niederschläge. Aber mit basischem essigsaurem Blei bildet es einen blassgelben Niederschlag. Das Chinon wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . . .	67,236	3	67,090
Wasserstoff . .	3,727	2	3,651
Sauerstoff . . .	29,037	1	29,259.

Benzoëschwefelsäure.

Bekanntlich hat Mitscherlich eine saure Verbindung der Schwefelsäure mit Benzoësäure (Jahresb. 1836, S. 271) entdeckt, die nach seiner Analyse aus 2 Atomen Schwefelsäure und 1 Atom Benzoësäure besteht. Auf Veranlassung von Liebig sind die Verbindungen dieser Säure mit Basen von Fehling*) untersucht worden. Derselbe ist zu dem Resultat gekommen, dass diese Säure weder Schwefelsäure noch Benzoësäure enthält, sondern Unterschwefelsäure und ein neues organisches Oxyd = $C^{14}H^{8}O^{3}$, dadurch entstanden, dass 2 Atome Wasserstoff aus der Benzoësäure sich mit 1 Atom Sauerstoff aus der Schwefelsäure zu Wasser verbunden haben, wodurch die Verbindung $C^{14}H^{8}O^{3} + \ddot{S}H$ entstanden ist.

Mitscherlich hat nicht die neutralen Ver-

*) Annal. der Pharmac. XXVII, pag. 322.

bindungen dieser Säure analysirt, sondern nur ein saures Salz davon mit Baryterde, und da saure Salze gewöhnlich Doppelsalze von Base und Wasser sind, so musste Mitscherlich's Analyse übereinstimmend mit seiner Ansicht von der Zusammensetzung der Säure ausfallen, weil zufolge dieser der Wasserstoff des basischen Wassers der Benzoësäure und der Sauerstoff der Schwefelsäure angehört, daher fand auch Fehling das procentische Resultat seiner Analyse richtig. Es blieb nun übrig, Mitscherlich's Ansicht auf zweierlei Weise zu prüfen.

1. Durch Zusammenschmelzen des benzoëschwefelsauren Kali's mit Kalihydrat zur Zerstörung des organischen Oxyds, worauf die in Wasser aufgelöste Salzmasse mit Schwefelsäure reichlich schweflige Säure entwickelte. Die Säure kann also als Unterschwefelsäure enthaltend betrachtet werden.

2. Durch Analyse der wasserfreien neutralen Salze dieser Säure, in welchen das basische Wasseratom des sauren Salzes durch 1 Atom von der Base ersetzt ist.

Das *neutrale Barytsalz* wird durch Digestion des sauren Salzes mit kohlensaurer Baryterde erhalten. Es ist leichtlöslich in Wasser und setzt sich schwierig in regelmässigen Krystallen daraus ab, sondern meistens als eine krystallinische Rinde. Es verträgt eine ausserordentlich hohe Temperatur, bevor es anfängt zersetzt zu werden.

Das *neutrale Bleisalz* wird auf ähnliche Weise dargestellt. Es ist in kochendem Wasser um so viel leichtlöslicher als in kaltem Wasser, dass eine im Kochen gesättigte Lösung beim Erkalten erstarrt. Aus einer etwas verdünnten Auflösung

schiesst es beim Erkalten in Gestalt von Strahlen an, die von einem gemeinschaftlichen Centro ausgehen. Diese Krystalle enthalten 4 Atome Wasser.

Das *neutrale Silbersalz*, auf gleiche Weise bereitet, ist leichtlöslich und krystallisirt beim Verdunsten in kleinen, gelblichen Krystallen, die beim Trocknen (die Temperatur ist nicht angegeben) 2 Atome Wasser verlieren. Diese drei Salze wurden analysirt; ich führe als Beispiel nur die Analyse des Silbersalzes an, mit der die der beiden anderen vollkommen übereinstimmte.

	Gefunden	Atome	Berechnet
Unterschwefelsäure	17,215	1	17,267
Kohlenstoff	20,776	14	20,478
Wasserstoff	1,014	8	0,955
Sauerstoff	5,604	3	5,742
Silberoxyd	55,391	2	55,548.

Hieraus folgt also, dass diese Säure entweder eine Verbindung von 1 Atom Unterschwefelsäure und 1 Atom einer neuen, im isolirten Zustande noch unbekannten Säure = $C^{14}H^{8}O^{3}$ ist, oder dass sie, was in Betreff ihrer Sättigungscapacität noch wahrscheinlicher ist, aus $C^{14}H^{8}O^{2} + 2\dot{S}\dot{H}$ besteht, worin das Wasser gegen andere Basen vertauscht wird, und dessen neutrale Salze aus 1 Atom $C^{14}H^{8}O^{2}$ und 2 Atomen schwefelsaurem Salz bestehen. Sie muss einen anderen passenderen Namen erhalten.

Pectinsäure. **Regnault***) hat die Pectinsäure und verschiedene ihrer Salze analysirt. Seine Resultate weichen von denen von **Mulder** (Jahresb. 1839 S. 282) ab. Er fand:

*) Journ. für pract. Chemie XIV. pag. 270.

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	43,577	11	43,61
Wasserstoff . .	4,423	14	4,53
Sauerstoff . . .	52,000	10	51,86.

Das Silbersalz gab 58,98 bis 63 Procent Silberoxyd, während es nach dieser Zusammensetzung der Säure nur 56,971 Procent davon hätte enthalten müssen.

Er hat auch mit fast gleichen Resultaten das pectinsaure Bleioxyd und Kupferoxyd untersucht.

Hierdurch veranlasst hat Mulder *) seine Versuche wiederholt und erklärt, dass der Unterschied darin seinen Grund habe, dass Regnault's pectinsauren Salze für die Analyse bei + 150° getrocknet seien, einer Temperatur, die die Zusammensetzung derselben verändert habe. Mulder hat sie bei + 120°, höchstens bei + 130° getrocknet. Das pectinsaure Kupferoxyd behält beim Trocknen bei + 130° noch seine grüne Farbe, aber bei + 150° wird es röthlich. Bei den neu angestellten Analysen bekam er niemals weniger als 4,95 Procent Wasserstoff und den Kohlenstoffgehalt vielmehr ein wenig die theoretische Menge überwiegend, nach seiner Formel $C^6H^8O^5$, welche 45,47 Procent giebt.

Die Zusammensetzung und chemische Constitution der Pflanzenbasen gehören zu den schwierigsten Problemen der Pflanzenchemie, die sich der Auflösung wohl nähern, aber noch nicht genügend gelöst sind. Den ersten klareren Blick in die Zusammensetzung dieser Körper hat Liebig gethan, als er zeigte, dass ihre Sättigungscapacität nicht, wie bei den oxydirten Basen, auf den

*) Bull. des Sc. Phys. et nat. en Neerlande. I. pag. 133.

Sauerstoffgehalt derselben beruht, sondern auf deren Stickstoffgehalt, und dass die Pflanzenbase für jedes darin enthaltene Doppelatom Stickstoff 1 Atom Säure sättigt. Dieser Umstand liess sie sogleich aus der Categorie der Sauerstoffbasen scheiden. Er zeigte zugleich, dass in ihren Sauerstoffsalzen 1 Atom Wasser gebunden wird, welches aber, zusammengelegt mit dem Stickstoffgehalt, mit der grössten Wahrscheinlichkeit darlegte, dass sie Ammoniak als Ursache ihrer basischen Eigenschaften enthalten. Liebig bemühete sich jedoch Versuche aufzufinden, welche zum Zweck hatten zu beweisen, dass in diesen Basen kein Ammoniak enthalten sei, was jedoch nicht besser glückte, als z. B. die Gegenwart von Schwefelsäure oder Salpetersäure in deren sauren Verbindungen mit organischen Oxyden darzuthun, bevor die letzteren zerstört werden; Liebig nahm darauf die Idee über die Wesentlichkeit des Wassers in den Sauerstoffsalzen der Pflanzenbasen zurück und gab an, dass schwefelsaures Strychnin wasserfrei erhalten werden könne. In der dritten deutschen Auflage meines Lehrbuchs der Chemie, Th. VI. S. 269, habe ich als die wahrscheinlichste Ansicht von der Constitution dieser Basen darzulegen gesucht, dass sie Verbindungen von organischen Oxyden mit Ammoniak sind, und dass es ihr Ammoniakgehalt ist, welcher ihre Verbindbarkeit mit Säuren bedingt. Neue Versuche von Regnault*) scheinen dieser Ansicht günstig zu sein. Regnault hat 7 Pflanzenbasen analysirt, nämlich Chinin, Cinchonin, Strychnin, Brucin, Morphin, Codeïn und Narkotin.

*) Ann. de Ch. et de Phys. LXVIII. pag. 113.

Diese Analysen sind gemacht 1) mit den bei + 130° getrockneten Pflanzenbasen, 2) mit ihrer Verbindung mit Chlorwasserstoffsäure und zuweilen auch mit Jodwasserstoffsäure, und 3) mit ihren Verbindungen mit Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, Jodsäure, Oxalsäure und Essigsäure.

Um eine solche Arbeit zur Beurtheilung richtig darzustellen, wäre es nöthig, die Einzelheiten der Analysen anzuführen, was aber meinen Jahresbericht bedeutend verlängern würde. In dieser Beziehung muss ich also auf die Abhandlung verweisen und ich will hier nur das Allgemeine der Resultate anführen. Die Analysirmethode ist nicht angegeben. Er setzt diese also als die gewöhnliche voraus. Inzwischen hätte der Leser doch gerne sicher zu wissen gewünscht, ob z. B. der Stickstoffgehalt nach Liebig's oder nach Dumas's Methode bestimmt worden ist; am wahrscheinlichsten ist er nach des Letzteren Methode bestimmt.

Liebig's Methode, das Atomgewicht der Pflanzenbasen durch das Gewicht von dem bei + 100° absorbirten trocknen Salzsäuregas zu bestimmen, fand er aus dem Grunde nicht zum Zweck führend, weil die dabei sich bildende Verbindung meistens einen Überschuss von Säure enthält, sich nicht leicht auf einen fixen Punkt bringen lässt und in Wasser zu einem sauren und oft dunkel gefärbten Liquidum auflöst. In den Fällen, wo dies stattfindet, hat er es daher vorgezogen, die krystallisirte Verbindung auf nassem Wege darzustellen, sie bei + 140° zu trocknen, ihren Chlor- oder Jod-Gehalt durch Fällung mit salpetersaurem Silber zu bestimmen und darauf sie durch Verbrennung in Betreff ihrer übrigen elementaren

Bestandtheile zu analysiren. Die Salze mit Sauerstoffsäuren hat er auf gleiche Weise behandelt. Sie sind bei einer Temperatur zwischen + 120° und + 140°, meistens bei + 130° getrocknet worden. Das allgemeine Resultat von diesen Salzanalysen ist ohne Ausnahme gewesen, dass die Menge von einer Pflanzenbase, welche sich mit einem Doppelatom von einem Salzbilder verbindet, 2 Atome Wasserstoff mehr enthält, als dieselbe Quantität der isolirten Base, und dass, für jedes Atom Sauerstoffsäure, das sich mit einer Pflanzenbase verbindet, diese Menge von Base 1 Atom Sauerstoff und 2 Atome Wasserstoff mehr als die Base allein enthält. Die Analysen der isolirten Pflanzenbasen weichen von Liebig's Analysen derselben Pflanzenbasen, wenn auch nicht viel, doch um so viel ab, dass sie in mehreren Fällen zu einer etwas verschiedenen relativen Atomzahl führen, und dadurch, dass Regnault die Atomgewichte nicht nach dem absorbirten Salzsäuregas bestimmte, sondern aus den auf nassem Wege krystallisirten Verbindungen, weichen mehrere von den auf diese Weise gefundenen Atomgewichten der Pflanzenbasen von denen von Liebig bedeutend ab.

Noch ein anderes Resultat, welches wesentlich von dem von Liebig abweicht, ist, dass bei 4 von diesen Pflanzenbasen, nämlich Chinin, Cinchonin, Strychnin und Brucin, jedes Atom derselben doppelt so viel Stickstoff enthält, als es nach der Sättigungscapacität enthalten dürfte.

Ich werde nun die Resultate seiner Analysen in einer Tabelle aufstellen und darin das berechnete Resultat neben dem gefundenen, welches am nächsten damit übereinstimmt, aufnehmen.

	Chinin.		Cinchonin.		Strychnin.		Brucin.		Morphin.		Codeïn.		Narkotin.	
	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.
Kohlenstoff . .	74,32	74,37	77,93	78,18	75,67	75,73	70,60	70,39	72,41	72,28	74,32	74,27	65,30	65,60
Wasserstoff . .	7,50	7,30	7,48	7,66	6,89	6,48	6,67	6,50	6,84	6,74	7,19	6,93	5,99	5,60
Stickstoff . . .	8,55	8,60	9,28	9,05	8,35	8,35	7,05	7,08	5,01	4,80	4,89	4,92	3,52	3,45
Sauerstoff . . .	10,63	9,75	5,06	5,11	9,09	9,44	15,68	16,03	15,74	16,18	13,60	13,88	25,11	25,35
Formel	$C^{40}H^{48}N^4O^4$		$C^{40}H^{48}N^4O^2$		$C^{42}H^{44}N^4O^4$		$C^{46}H^{52}N^4O^8$		$C^{35}H^{40}N^2O^6$		$C^{35}H^{40}N^2O^5$		$C^{44}H^{46}N^2O^{10}$	
Atomgewicht . .	4111,1		3911,1		4239,1		4994,7		3702,0		3601,9		5127,4	

Der Wassergehalt der krystallisirten Basen, welchen sie beim Trocknen bei + 130° oder darüber verloren, war:

	Auf 100 Th. wasserfreie Base	Atome
Chinin	14,10	6
Cinchonin	0,00	0
Brucin	15,27	8
Morphin	5,73	2
Codeïn	0,00	0
Narkotin	0,00	0.

Über das Strychnin ist nichts angeführt, aber es will den Versuchen nach scheinen, dass seine Krystalle wasserfrei sind, wie dies auch ältere Versuche angeben.

Die von ihm untersuchten Salze enthielten folgende Menge von Krystallwasser:

	Atome	Auf 100 Th. wasserfreien Salzes
Chlorwasserstoffsaures Chinin .	3	6,89
Jodsaures Chinin	5	7,16
Schwefelsaures Chinin	7	14,26
Jodwasserstoffsaures Cinchonin	2	3,94
Schwefelsaures Cinchonin . .	2	4,74
Salpetersaures Cinchonin . .	2	4,57
Jodwasserstoffsaures Strychnin	4	6,29
Schwefelsaures Strychnin . .	7	13,94
Schwefelsaures Brucin	7	11,99
Salpetersaures Brucin	4	7,03.

Dieses Wasser ging etwas über + 100° weg. Die meisten wurden zwischen + 120° und + 140° getrocknet. Hierin ist jedoch nicht das constitutionelle Wasser mit inbegriffen, welches für jedes Atom Salz von einer Sauerstoffsäure 1 Atom

ausmacht. Das jodsaure Cinchonin, welches kein Krystallwasser enthält, brennt bei + 120° mit Heftigkeit ab.

Regnault hat diese Untersuchung in Liebig's Laboratorium angefangen, und dann auf eigne Hand fortgesetzt. Daher publicirte er sie zuerst in den von Liebig redigirten Annalen der Pharmacie *). Die Angaben in diesen sind nicht völlig gleich mit denen, welche nachher in die Annales de Chimie et de Physique gekommen sind, so z. B. giebt er wesentlich verschiedene Formeln für die folgenden Basen:

Chinin . . = $C^{41}H^{50}N^4O^4$, Atomgewicht = 4499,9,
Strychnin = $C^{43}H^{46}N^4O^4$, — — 4327,8,
Brucin . . = $C^{48}H^{54}N^4O^4$, — — 5160,1,

über welche Veränderungen Regnault nicht die geringste Auskunft in der französischen Abhandlung giebt, und er lässt den Leser rathen, zwischen neuen genaueren Versuchen und der Umarbeitung am Schreibtisch nach den gründlichen und kritischen Anmerkungen, womit Liebig **) seine deutsche Abhandlung begleitet hat, wodurch aber das Vertrauen zu den mitgetheilten Resultaten in bedeutendem Maasse beschränkt wird.

Liebig hat gezeigt, dass es noch eine andere Art giebt, die Atomgewichte dieser Basen zu bestimmen, als durch die Analyse ihrer Verbindungen mit Salzsäure oder Schwefelsäure, welche darin besteht, dass man Doppelsalze dieser Basen mit Platinchlorid darstellt, welche im Ganzen sich so verhalten, als wären sie Verbindungen von Platinsalmiak mit dem organischen Oxyd der Pflanz

*) XXVI. pag. 10.
**) Annal. de Ch. et de Phys. XXVI. pag. 41.

senbase. Sie bestehen aus 1 Atom von jedem Salz $= RCl + Pt Cl^2$. Sie sind schwerlöslich in Wasser, so dass sie in der Kälte gefällt werden. Freie Salzsäure hat auf ihre Zusammensetzung keinen Einfluss und zeigt dadurch, dass sie die neutralen Verbindungen der Pflanzenbasen sind, welche sich mit dem Platinchlorid verbunden haben. Sie können sowohl mit den schwefelsauren und salpetersauren als auch mit den salzsauren Salzen der Pflanzenbasen dargestellt werden, indem man sie mit Platinchlorid vermischt. Der Vorsicht wegen setzt man aber am besten ein wenig Salzsäure hinzu, um das Chlor, welches das Chlorid durch die doppelte Zersetzung verlieren kann, zu ersetzen. Der erhaltene gelbe Niederschlag wird von kochendem Wasser bedeutend aufgelöst und schiesst daraus in Krystallen an, die zur Untersuchung angewandt werden. Diese Krystalle enthalten kein chemisch gebundenes Wasser. Werden sie bei einigen Graden über + 100° getrocknet und dann verbrannt, bis davon nur noch Platin übrig ist, so kann daraus das Atomgewicht der Base, durch Abziehen von 3 Äquivalenten Chlor und 1 Äquivalent Wasserstoff berechnet werden. Kleine Ungleichheiten in dem Resultat machen gewiss proportional grössere Verschiedenheiten in dem Atomgewicht der Base, aber ausserdem, dass die genaue Bestimmung des Platingehalts leichter ist und keine Auflösungen, Fällungen, Filtrirungen u. s. w. nöthig macht, wie die Bestimmung der Säurequantität, macht ein Fehler in der Bestimmung des Platingehalts einen 3 Mal geringeren Fehler, als ein Fehler in der Bestimmung der Säurequantität.

Liebig hat mit diesem Probestein Regnault's Genauigkeit untersucht. Für das Morphin und Codeïn fand er die Versuche ganz richtig. Die Analyse der Platinsalze gab ganz dasselbe Atomgewicht, als was Regnault aus seinen Versuchen hergeleitet hat, und die Analysen dieser Basen, welche unter Liebig's Leitung von Gregory und Witt angestellt wurden, stimmten vollkommen mit der procentischen Zusammensetzung überein. Er bemerkt nur, dass das krystallisirte Codeïn nach den Versuchen von Gregory 5,65 Procent Wasser enthält.

Dagegen war das Verhalten der übrigen nicht dasselbe. Liebig fand, dass, wenn das salzsaure Chinin, welches von Regnault als neutrales analysirt worden ist, mit Platinchlorid vermischt wird, gleichzeitig ein gelber und ein weisser Niederschlag entsteht, die sich mischen, dass aber, wenn Salzsäure zugesetzt wird, sich nur der gelbe Niederschlag bildet. Danach will es scheinen, als werde in dem ersteren Salz das Platindoppelsalz mit Chinin vermischt gefällt aus dem Grunde, weil das Salz basisch ist, während dagegen der gelbe Niederschlag, beim Überschuss von Salzsäure ausgefällt, nach dem Auswaschen und Wiederauflösen in kochendem Wasser vollkommen neutral ist.

Dieses Salz liess bei 3 Versuchen 26,47, 26,58 und 27,6 Procent Platin zurück, wonach die Atomgewichte zu 2062, 2065 und 2073 ausfallen. Dies ist die Hälfte von dem in Regnault's französischer Abhandlung aufgenommenen Atomgewicht. Liebig bemerkt, dass die in Regnault's deutscher Abhandlung aufgenommene

Formel nicht halbirt werden könne, weil si[e] 41 Atome Kohlenstoff enthalte. In der meh[r]rere Monate nachher herausgekommenen französi[s]schen Abhandlung hat Regnault sein Result[at] nach Liebig's Bemerkung modificirt und a[us] der Formel des Chinins 1 Atom Kohlenstoff u[nd] 2 Atome Wasserstoff weggenommen. Ob die M[o]dificirung mit der Feder geschah oder nach ein[er] Analyse, hat er nicht angeführt. Dagegen hat [er] sich Liebig's Atomgewicht, was doch entsch[ie]den zu sein scheint, nicht zur Richtschnur d[ie]nen lassen. Aber dadurch hat er auch das E[r]kannte verloren, zu zeigen, dass diese Basen [1] Aequivalent Stickstoff mehr enthalten, als der S[ät]tigungscapacität entspricht. Durch diese späte[re] Modificirung von Regnault wurde der Kohle[n]stoff und Wasserstoff in den beiden Chinabase[n] gleich gross, wofür man sie schon vorher geha[l]ten hatte. Sein Atomgewicht des Cinchonins, wel[ch]ches das Gewicht von 2 Atomen umfasst, ist nac[h] Liebig's Analyse des Cinchonin-Platinsalz[es], welches 27,3 Procent Platin enthält, also nic[ht] unrichtig. Aber daraus folgt auch, dass die vo[r]her aus Liebigs Analysen hergeleiteten Formel[n] und Atomgewichte für diese Basen die eigentlic[h] richtigen sind.

Liebig fand, dass das Narkotin-Platinsal[z] 14,506 bis 14,69 Procent Platin enthält, ent[]sprechend den Zahlen 5780 und 5930 für d[as] Atomgewicht des Narkotins. Hier hätte man wo[hl] mehrere Versuche wünschen können, die sic[h] weniger unterscheiden, um zu entscheiden, welch[e] von den beiden ziemlich verschiedenen Zahle[n] der Wahrheit am nächsten liege. Danach berech[]

net Liebig die Zusammensetzung des Narkotins aus der Analyse von ihm, von Pelletier und von Regnault auf folgende Weise:

	Liebig:	Pelletier:	Regnault:		Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	65,00	65,16	64,91	65,02	48	64,99
Wasserstoff .	5,50	5,45	5,96	5,99	48	5,30
Stickstoff . .	2,57	4,31	3,46	3,46	2	3,11
Sauerstoff . .	25,93	25,08	25,25	26,04	15	26,66

Atomgewicht = 5645,43. Aber wie wenig man aus einer Analyse die relative Atomenanzahl bestimmen kann, wenn das Atomgewicht unsicher ist, ersieht man daraus, dass die folgende Zusammensetzung, welche mit dem gefundenen Atomgewicht besser übereinstimmt, auch gleich gut zu den Versuchen passt:

	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	49	65,02
Wasserstoff . .	54	5,87
Stickstoff . . .	2	3,07
Sauerstoff . .	15	26,04.

Atomgewicht = 5760,45.

Das Platindoppelsalz des Brucins liess als Mittelzahl von 2 Versuchen 16,16 Procent Platin zurück. Aber die Versuche, aus denen die Mittelzahl genommen ist, weichen mehr von einander ab, als sie bei Versuchen dieser Art abweichen dürften, nämlich 16,08 und 16,27 Procent Platin, und dies hat einen zu grossen Einfluss auf das Atomgewicht. Ist einer von den Versuchen richtig, so ist die Mittelzahl unrichtig. Bei Versuchen, wo die ganze Arbeit in Wägen, Verbrennen, und Wägen des Rückstandes besteht, ist $\frac{1}{5}$ Procent ein enormer Beobachtungsfehler. Inzwischen nähert sich die höhere von diesen

Zahlen sehr nahe der von Regnault in dem französischen Abdruck seiner Abhandlung angegebenen Zahl. Liebig berechnet das Atomgewicht des Brucins aus der Mittelzahl der Platinrückstände zu 5057, und macht daraus die Formel $C^{47}H^{54}N^{4}O^{8}$, welche auch mit Regnault's Analysen eben so nahe wie seine eigne Formel übereinstimmt, und das Atomgewicht 5063,47 giebt. Aber hier kann nur durch eine genauere Bestimmung des Platingehalts in dem Doppelsalz entschieden werden, welche von beiden Formeln die richtigere ist.

Das Strychnin-Doppelsalz gab bei 3 Analysen 17,678, 17,749 und 18,008 Procent Platin. Hier ist wieder ein Unterschied zwischen dem Maximum und Minimum von nahe $\frac{1}{2}$ Procent. Liebig hat daraus die Mittelzahl 17,82 gezogen, die jedoch um $\frac{1}{4}$ Procent von dem Minimum abweicht; richtiger wäre es wohl gewesen, sie aus den beiden Analysen, welche nahe um $\frac{7}{100}$ von 1 Procent übereinstimmen, zu ziehen. Nach dieser Mittelzahl von allen 3 Analysen wird das Atomgewicht des Strychnins = 4404,4. Darnach rectificirt er Regnault's Formel zu $C^{44}H^{46}N^{4}O^{4}$, mit dem Atomgewicht = 4404,25. Aber dies setzt in Regnault's Analysen einen Überschuss von $\frac{4}{10}$ Procent Stickstoff voraus. Vergleicht man Regnault's deutsche Formel mit der französischen, so sieht man, dass er die letztere nach dem Atomgewicht geändert hat, welches bei Liebig's Versuchen aus dem grössten Platingewicht folgt, und das Atomgewicht des Strychnins = 4215,8 giebt, was besser mit dem von ihm gefundenen Stickstoffgehalt übereinstimmt. Wer nun von beiden

das analytische Resultat am richtigsten corrigirt habe, kann nur durch wiederholte und mit grösseren Quantitäten Platinsalz angestellten Analysen, die erst in der vierten, oder besser fünften Zahl von einander abweichen dürfen, entschieden werden. Alle von Liebig mit den Platinsalzen angestellten Versuche sind in zu kleinem Maasstabe gemacht, die grösste Menge Strychninsalz betrug nicht mehr als 0,462 von 1 Gramm, und da die Differenz von einigen Milligrammen in dem Resultat eine Differenz von 100 und 200 in dem berechneten Atomgewicht veranlasst, so können Versuche mit kleinen Quantitäten mit Sicherheit nichts entscheiden.

Liebig hat nun den Weg gezeigt, wie man zu einer sicheren Kenntniss des Atomgewichts dieser Basen gelangen kann, es bleibt nur noch übrig, die Versuche in grösserem Maasstabe auszuführen, um constante Resultate zu erhalten; vielleicht gestatten die bereits vorhandenen Resultate der Analysen, um auf dem Wege der Ausgleichung zum Ziel zu kommen.

Ungeachtet die Resultate von Regnault's Arbeit über die Pflanzenbasen durch die oben entdeckte Correction an Zuverlässigkeit verloren haben, und zwar vorzüglich dadurch, dass sie nicht offen eingestanden ist, so scheinen sie doch zwei wichtige Punkte ausser aller Frage gesetzt zu haben, nämlich, dass in ihren Verbindungen mit Wasserstoffsäuren 2 Atome Wasserstoff aus der Säure in die Verbindung eingehen, eine allerdings früher nicht unbekannte Sache; und dass sie in ihren Salzen mit Sauerstoffsäuren für jedes Atom Säure 1 Atom Wasser aufnehmen, eine Ent-

deckung, die zwar schon vor ihm von Lieb
gemacht worden war, aber deren Werth sich v
minderte, als Liebig angab, dass dies ni
für das schwefelsaure Strychnin gelte. Di
Verhältnisse deuten offenbar auf die Richtigk
der Ansichten, unter welchen ich in der let
deutschen Auflage meines Lehrbuchs die basis
Natur derselben, als von Ammoniak herrühre
dargestellt habe. Fügt man noch hinzu, d
die Doppelsalze mit Platinchlorid durch ihre Z
sammensetzung und chemischen Eigenschaften s
so deutlich als Verbindungen von organisch
Stoffen mit Platinsalmiak zeigen, so scheint m
diese Ansicht so bestätigt zu sein, wie sie
bei dem gegenwärtigen Stande unserer Kenntni
werden kann. Liebig hat zur Abscheidung d
Ammoniaks dadurch einen Anfang gemacht, d
er zeigte, dass das Thebaïn durch trocknes sa
saures Gas (aber nicht durch Salzsäure auf n
sem Wege) augenblicklich in Salmiak zers
wird unter Abscheidung des organischen Körp
in Gestalt einer harzähnlichen, nicht mehr b
schen, aber im Übrigen nicht untersuchten Su
stanz (Vgl. Jahresb. 1838 S. 264).

Es bleibt dann noch übrig, zu versuche
künftig zur Kenntniss der verschiedenen orga
schen Körper zu gelangen, welche mit Ammoni
solche Verbindungen eingehen können, dass s
in dessen Salze mitfolgen.

Ziehen wir sie nun in Betrachtung, so zei
sich, dass sie in den Chinabasen dasselbe Ra
cal haben, $C^{20}H^{18}$, verbunden mit 1, 2 und
Atomen Sauerstoff, und damit Cinchonin, Chini
und Aricin bilden. In dem Morphin und Codeï

haben wir wieder dasselbe organische Radical $= C^{35} H^{40}$ mit 5 und 6 Atomen Sauerstoff. Wenn das Narkotin dasselbe Radical mit derselben oder einer anderen Anzahl von Sauerstoffatomen enthält, so müsste es auch noch ein organisches Oxyd mehr enthalten; ausserdem ist es aus dem grossen Sauerstoffgehalt klar, dass nicht ein, sondern mehrere Atome vom organischen Oxyd sich mit dem Ammoniak-Atom verbunden haben.

In Betreff des Strychnins und Brucins, welche doppelt so viel Stickstoff enthalten, als ihrem Sättigungs-Vermögen für Säuren entspricht, so kann es sich damit auf mehrfache Weise verhalten:

1. Dass, zufolge Liebig's Vermuthung, die hier untersuchten Salze 2 Atome von der Base enthalten, von denen nur das eine von der Säure gesättigt und das Salz also basisch ist, weil diese Basen von trocknem Salzsäuregas mehr einsaugen, als der Säure in dem untersuchten Doppelsalze entspricht. Liebig fügt hinzu, dass sowohl Schwefelsäure als auch Salpetersäure, welche sonst keine saure Salze geben, Salze mit einer geringeren Quantität Base hervorbringen. In diesem Fall ist hier kein überschüssiger Stickstoffgehalt.

2. Dass der darin befindliche organische Körper das Oxyd eines ternären Radicals ist, und

3. Dass er eine Verbindung von dem Oxyd eines binären Radikals mit einem Amid ist. Ein Beispiel von einer solchen Verbindung von einer Basis mit einem Oxyd-Amid, das der Base in den Salzen mitfolgt, haben wir in Dumas's Urethan, welches eine Verbindung von kohlensaurem Aethyloxyd mit Kohlenoxyd-Amid ist, oder gerade derselbe Körper, welcher sich, wie Regnault

gezeigt hat, bei der Zersetzung des Chlorkohlenoxyds durch Ammoniak (S. 210) bildet. Ich muss jedoch erinnern, dass man mit der Annahme von Amiden zurückhaltend sein muss, weil es kaum irgend ein Oxyd mit ternärem Radical giebt, das nicht nach der Rechnung als ein Amid betrachtet werden könnte, und es möglich ist, dass von organischen Oxyden keine Amide existiren, sondern dass sie alle durch Metamorphose entstandene Oxyde von ternären Radicalen sind. Seitdem man angefangen hat, die Ansicht von Amiden sogar so weit auszudehnen, dass man das Ammoniak als das Amid vom Wasserstoff betrachtet, sieht man ein, wie nothwendig es ist, diese Ansicht mit Verstand und Urtheil zu gebrauchen.

Wirkung des Chlors auf Pflanzenbasen.

Pelletier*) hat versucht, die Pflanzenbasen mit Chlor zu verbinden; er hat gefunden, dass sie dadurch zersetzt werden und andere nicht basische Körper hervorbringen. Die erste Einwirkung des Chlors auf eine in einer Flüssigkeit suspendirte Pflanzenbase besteht darin, dass sich auf Kosten des Wasserstoffs der Base Salzsäure bildet, mit der sich darauf ein anderer Theil der Basis verbindet und in der Flüssigkeit auflöst. Nachdem sich aber alles aufgelöst hat, fährt die Einwirkung des Chlors auf das aufgelöste Salz fort, und hört nicht eher auf, als bis die Pflanzenbase ganz zerstört ist. Die Producte der zerstörten Pflanzenbase sind im Anfange in der Flüssigkeit löslich, wenn aber die Flüssigkeit gesättigt worden ist, so fallen sie allmälig nieder. Strychnin macht hiervon eine Ausnahme, indem

*) Journ. für pract. Chemie XIV. pag. 180.

das Product seiner Zerstörung in der Flüssigkeit unlöslich ist und sogleich niederfällt. Zu dem Versuch wendet man daher am besten ein Strychninsalz in einer grossen Menge von Wasser aufgelöst an. Bei den ersten Blasen von Chlorgas, die in die Lösung einströmen, sieht man sie sich mit einer weissen Substanz umkleiden, die sich in der Flüssigkeit vertheilt und dieselbe trübt. Wenn das Chlor keinen Niederschlag mehr bewirkt, wird das Abgesetzte abfiltrirt, wohl ausgewaschen, erst mit kaltem und dann mit kochendem Wasser, getrocknet, in Äther aufgelöst und der freiwilligen Verdunstung überlassen, bei der es in dünnen Tafeln anschiesst. Es ist farblos, schmeckt bitter, ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, woraus es sich in feinen Nadeln absetzt, eben so in Äther. Es verbindet sich nicht mit Säuren, wiewohl es in verdünnten Säuren ein wenig löslicher ist, als in Wasser. Es ist nicht flüchtig und verkohlt bei $+150^{0}$ mit Entwickelung von Salzsäure. Es besteht aus:

Kohlenstoff . . .	50,16
Wasserstoff . . .	4,74
Stickstoff	5,19
Sauerstoff	15,41
Chlor	24,50.

Aus dieser Analyse kann man nicht mehr schliessen, als dass es eine Verbindung von dem Chlorid eines organischen Radicals mit dessen Oxyd ist. Pelletier hat sie zu $C^{22}H^{20}N^{2}O^{5}Cl^{4}$ berechnet. Dies stimmt nicht ganz wohl mit den procentischen Zahlen. Diese Reaction des Chlors führt er als anwendbar an, um bei medicolegalen Untersuchungen Strychnin zu entdecken, da ausser

Leim und Eiweiss keine andere organische Stoffe durch Chlor gefällt werden sollen und die Niederschläge von jenen nicht in Alkohol und Äther löslich sind. Marchand*) hat gefunden, dass trocknes Chlorgas nicht auf trocknes Strychnin wirkt, aber dass die Fällung deutlich bemerkbar ist, wenn 1 Theil essigsaures Strychnin in 800 Theilen Wasser gelöst ist.

Eine Lösung von einem *Brucinsalz* wird nicht durch Chlor getrübt, aber gelb, brandgelb, hochroth und blutroth gefärbt, worauf sie durch dieselben Farbentöne wieder zu gelb übergeht. Ist Strychnin durch Brucin verunreinigt, so wird dies durch die Färbung bis in Roth entdeckt. Am Ende werden gelbe Flocken gefällt, was sich durch Neutralisation mit Ammoniak noch vermehrt. Etwas Krystallinisches konnte nicht daraus erhalten werden. Dieses ungleiche Verhalten zwischen Brucin und Strychnin beweist, dass das in beiden enthaltene organische Oxyd verschieden ist. Man könnte sonst vermuthen, dass das Brucin dasselbe enthalte wie das Strychnin, begleitet von noch einem anderen.

Cinchonin und Chinin verhalten sich zu Chlor in Wasser fast gleich, aber das Cinchonin wird schwieriger zersetzt. Die Flüssigkeit wird gelb, rosenroth, violettroth, setzt eine rothe harzähnliche Substanz ab, und am Ende bekommt die Flüssigkeit einen Stich ins Grüne. Die harzartige Substanz ist aus beiden gleich und wird in der Luft braun, hart und leicht pulverisirbar.

Morphin wird von Chlor in Wasser erst orange-

*) Journ. für pract. Chemie XIV. pag. 191.

gelb und bildet darauf eine blutrothe Flüssigkeit, die durch mehr Chlor wieder gelb wird und eine gelbe Substanz absetzt, die in Alkohol nur theilweise löslich ist.

Narkotin wird erst fleischroth und darauf dunkelroth; dann ist es vollkommen aufgelöst. Darauf fängt eine braune Substanz an niederzufallen, welche eine grünliche Flüssigkeit übrig lässt. Der braune Niederschlag wird beim Waschen ebenfalls grün und das Waschwasser sauer. Ammoniak fällt aus der grünen Flüssigkeit eine schön grüne harzähnliche Substanz.

Ich halte es für sehr wahrscheinlich, dass dieses ein Weg ist, um zur Isolirung des organischen Oxyds in diesen Basen zu gelangen, sobald man den Salzbilder nicht in concentrirter Gestalt und in nicht grösserer Menge anwendet, als höchstens zur Zerstörung des Ammoniaks in einem Theil der Base nöthig ist, um mit dem anderen Theil ein salzsaures Salz zu bilden. Von dieser Seite bekommen diese Versuche ein höheres Interesse. Bei den erwähnten Versuchen wurde nicht nur bezweckt, das Ammoniak zu zersetzen, sondern auch die Einwirkung von überschüssigem Chlor auf das abgeschiedene Oxyd zu vollenden, wodurch das Resultat ohne besonderes Interesse wird, so lange das Oxyd in Betreff seiner Eigenschaften und Zusammensetzung unbekannt ist.

Brandes*) und Leber haben die Producte der Metamorphose des Chinins durch Chlor genauer untersucht und auf folgende Weise 3 ver-

*) Archiv der Pharmacie XIII. pag. 65 und XV. pag. 259, und daraus in Pharmac. Centralblatt 1838. p. 103 und 875.

schiedene Körper isolirt: 200 Gran schwefelsauren Chinins werden in 80 Unzen frisch bereiteten Chlorwassers aufgelöst, damit wohl umgeschüttelt, und darauf sogleich mit 10 Unzen kaustischem Ammoniaks (das specif. Gewicht ist nicht angegeben) vermischt. Der dann in der schön grünen Flüssigkeit entstandene grüne Niederschlag wird abfiltrirt. Wir kommen auf die Flüssigkeit wieder zurück.

Thalleiochin. Der gefällte grüne Körper wird wohl ausgewaschen und getrocknet. Er wiegt 58 bis 60 Gran. Er ist *Thalleiochin* (von θαλλειν grünen, und China) genannt worden. Er ist ein grünes, körniges Pulver, wenig löslich in kaltem Wasser, etwas mehr in kochendem. Er löst sich leicht und mit grüner Farbe in Alkohol. In Äther ist er unlöslich. Von verdünnten Säuren wird er aufgelöst. Durch Verbindung mit Säure wird er intensiv rothbraun, aber dies ist die Farbe des Salzes und das Thalleiochin wird daraus durch Ammoniak und kohlensaures Alkali im Allgemeinen unverändert abgeschieden. Seine Verbindungen mit Säuren krystallisiren nicht, sondern sie hinterlassen nach der Verdunstung einen amorphen, rothbraunen Rückstand, welcher bitter schmeckt nicht unähnlich dem Chinin. Bei der trocknen Destillation giebt er eine ammoniakalische Flüssigkeit, welche keine Spur von Chlor enthält. Sie analysirten ihn und fanden ihn zusammengesetzt aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	59,589	15	58,641
Wasserstoff . .	6,718	20	6,409
Stickstoff . . .	9,200	2	9,086
Sauerstoff . . .	24,493	5	25,864.

Atomgewicht = 1948,35. Welchen Werth diese Analyse hat, ist nicht zu entscheiden, indem kein Atomgewicht bestimmt worden ist und das hier gegebene nur auf den Zahlen beruht, welche am besten zu der Analyse passen, worin ein Procent Abweichung in dem Kohlenstoffgehalt von der Formel gewiss ein etwas grosser Beobachtungsfehler ist.

Die grüne Flüssigkeit, woraus das Thalleiochin gefällt worden ist, absorbirt aus der Luft Sauerstoff und verändert beim Verdunsten ihre Farbe, wird röthbraun und lässt einen dunkelbraunen Rückstand zurück. Wird dieser mit Wasser ausgekocht, so bleibt eine schwarze Substanz zurück, die sie *Melanochin* (von μελας, schwarz) nennen. Die Lösung ist rothbraun; sie wird aufs Neue eingetrocknet, wobei ein hell rothbrauner Rückstand bleibt, aus dem kochender wasserfreier Alkohol eine rothe Substanz auflöst, mit Zurücklassung von Salmiak. Nach Abdestillirung des Alkohols bleibt eine hell rothbraune Substanz zurück, welche sie *Rusiochin* (ρουσιος, rothbraun) nennen.

Rusiochin.

Das Rusiochin hat folgende Eigenschaften: Es ist schön dunkelbraun, schmeckt bitter, chinaähnlich, ist leichtlöslich in Wasser, schwerlöslich in kaltem Alkohol und um so schwerer, je stärker er ist. Es ist ein elektronegativer Körper, der, genau mit einem Alkali bis zur Sättigung verbunden, in den Erd- und Metall-Salzen rothbraune Fällungen giebt. Er wurde zusammengesetzt gefunden aus:

Kohlenstoff . . .	44,091
Wasserstoff . . .	9,492

Stickstoff 6,420
Sauerstoff . . . . 39,997.

Gegen alle Regeln stellen sie dafür die Formel $C^{12}H^{30}N^{1\frac{1}{2}}O^{8}$ auf, mit 2037,182 Atomgewicht, welches durch keine andere Versuche bestimmt worden ist.

Das Melanochin ist ein schwarzbraunes, geruch- und geschmackloses Pulver, schmilzt nicht, riecht beim Verbrennen ammoniakalisch, ist unlöslich in Wasser und Alkohol, verbindet sich aber mit Alkalien zu braunen, löslichen Verbindungen, die durch Säuren, so wie auch durch Kalk und Barytsalze gefällt werden. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

Kohlenstoff . . . 54,512
Wasserstoff . . . 5,873
Stickstoff 7,455
Sauerstoff 32,160,

wonach sie die Formel $C^{15}H^{18}N^{1\frac{1}{2}}O^{6}$ berechnen. Diese Körper gehören offenbar zu derselben Klasse von Körpern, wie Quellsäure und Quellsatzsäure, sie sind Säuren von einem ternären Radical, die wohl verdient hätten, dass bei der Analyse ihre Sättigungscapacität bestimmt worden wäre.

Sabadillin. Die im Jahresbericht 1835 S. 258 als neu entdeckt angeführte Pflanzenbase, welche Couërbe Sabadillin nannte, hat Eduard Simon *) für nichts anderes erkannt, als eine Doppelverbindung von Harz-Natron mit Harz-Veratrin. Wird sie in Wasser aufgelöst, mit ein wenig Schwefelsäure versetzt und die Flüssigkeit darauf mit Ammoniak im Überschuss vermischt, so fällt reines Veratrin

*) Poggendorff's Ann. XLIII. pag. 403.

nieder. Simon führt als Stütze für diese Angabe die Erfahrung an, welche er bei der Bereitung von mehr als 30 Pfund Veratrin innerhalb 3 Jahren gemacht habe.

Corydalin.

Döbereiner d. J.*) hat das Corydalin analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

Kohlenstoff . . . 63,0444
Wasserstoff . . . 6,8344
Stickstoff 4,3220
Sauerstoff . . . . 25,7992.

Der Mangel an Material verhinderte die Bestimmung des Atomgewichts.

Cissampelin.

Wiggers**) hat in der Wurzel von Cissampelos Pareira eine neue Pflanzenbase entdeckt und sie *Cissampelin* genannt. Die Wurzel wird mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgekocht und die braunen Decocte mit kohlensaurem Natron gefällt. Der Niederschlag wird wieder in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst, die Lösung mit Thierkohle entfärbt und mit kohlensaurem Natron gefällt. Aus dem getrockneten Niederschlage wird das Cissampelin mit Äther ausgezogen, aus dem es dann bei der Abdestillirung zurückbleibt. Darauf wird es in Essigsäure aufgelöst, mit Alkali gefällt und wohl ausgewaschen. Es ist eine starke Pflanzenbase, mit deren weiterer Untersuchung Wiggers noch beschäftigt ist.

Chelidonin und Pyrrhopin.

Polex***) hat in der Wurzel von Chelidonium majus zwei krystallisirende, stickstoffhaltige und mit Säuren verbindbare Substanzen gefunden und

*) Archiv der Pharmac. XIII. pag. 64.
**) Annal. der Pharmac. XXVII. pag. 29.
***) Archiv der Pharmac. XVI. pag. 77.

sie *Chelidonin* und *Pyrrhopin* genannt. Der erstere Name ist von dem Namen der Pflanze, und der zweite von der Eigenschaft der Base, feuerrothe Salze zu bilden, abgeleitet. Die Wurzel der Pflanze wird ein Paar Mal mit Alkohol ausgekocht, der Alkohol abfiltrirt, mit Wasser vermischt und abdestillirt. Der Rückstand wird dann noch weiter verdunstet, von dem abgesetzten weichen und mit Fett vermischten Harz abgegossen, und aus der filtrirten Flüssigkeit die Basen mit kohlensaurem Natron gefällt. Der gewaschene Niederschlag wird getrocknet und mit 84 procentigem Alkohol ausgekocht, der siedend filtrirt wird und aus der ersten Abkochung gewöhnlich Krystalle von Chelidonin absetzt. Wird der Alkohol weiter verdunstet, so giebt er beim Erkalten noch mehr Krystalle. Die Krystalle werden mit ein wenig Alkohol abgespült und dieser der Mutterlauge hinzugefügt, dann wieder in kochendem Alkohol aufgelöst und ein Paar Mal umkrystallisirt.

Aus der Mutterlauge, welche neben ein wenig Chelidonin das Pyrrhopin enthält, schiessen diese nun während der freiwilligen Verdunstung an. Das Pyrrhopin bildet warzenförmige Krystallgruppen von gelber Farbe, die sich vorzüglich an dem Rande herum absetzen, in Gestalt eines erhöhten Ringes. Man liesst die Krystalle von Chelidonin aus, löst das Pyrrhopin in kaltem Alkohol, und lässt es ein Paar Mal umkrystallisiren.

Das Chelidonin schiesst in farblosen Tafeln und Würfeln an. Es hat einen scharfen, aber nicht bitteren Geschmack. Es schmilzt leicht, riecht ammoniakalisch und verbrennt ohne Rückstand. Es löst sich schwierig in Alkohol und Äther. Die

Lösung reagirt alkalisch. In der Wärme wird es leicht von fetten und flüchtigen Ölen aufgelöst. Von concentrirten Säuren wird es zerstört, aber es verbindet sich damit, wenn sie verdünnt sind, zu Salzen, die farblose Krystalle bilden und sowohl scharf als auch bitter schmecken. Aus dem essigsauren Salz wird es durch Gerbsäure und Bleiessig gefällt. Alkalien fällen es aus allen Salzen.

Das Pyrrhopin verliert die Farbe durch Umkrystallisirung. Es bildet kleine Prismen, mehrentheils warzenförmige Zusammenhäufungen von feinen Nadeln. Beim Trocknen wird es matt weiss und bisweilen zieht es sich ins Braune. Es schmilzt leicht und zersetzt sich mit starker Ammoniak-Entwickelung. Es löst sich schwierig in kaltem Alkohol und Äther, leichter beim Erwärmen, so wie auch in fetten und flüchtigen Ölen. Von Säuren wird es hoch zinnoberroth, aber die Salze sind schwerlöslich in kaltem Wasser, dagegen lösen sie sich in kochendem Wasser und schiessen daraus in hoch feuerrothen Krystallen von wenig bitterem aber äusserst brennendem Geschmack an. Diese Salze reagiren sauer. Sie werden nicht durch Gerbsäure gefällt. Durch Alkalien wird daraus das Pyrrhopin wieder weiss niedergeschlagen.

Nach Zeitungsartikeln hat Probst bei der Zusammenkunft der Naturforscher in Freiburg, im September 1837, eine Abhandlung vorgelesen über 2 in Chelidonium gefundene Basen, eine farblose und eine rothe, und sie *Chelidonin* und *Chelerythrin* genannt, welche ganz dieselben wie die obigen zu sein scheinen. Er hat ferner eine

neue krystallisirende Säure gefunden, die er *Chelidonsäure* nennt, und einen gelben Farbstoff, welchen er *Chelidoxanthin* genannt hat; aber nähere Nachrichten habe ich darüber noch nicht gesehen; sie dürften für den nächsten Jahresbericht erhalten werden.

Indifferente Pflanzenstoffe. Stärke.

Ich führte im letzten Jahresb. S. 326 an, dass Payen gefunden habe, dass das Stärkeblei, $\dot{P}b\,C^6 H^{10} O^5$, beim Erhitzen bis zu + 180° 1 Atom Wasser auf 2 Atome Bleioxydsalz verliere, dabei gelb werde und sich in $\dot{P}b^2 + C^{12} H^{18} O^9$ verwandele, weshalb er glaubte, dass die Stärke nach dieser Formel zusammengesetzt sei und 2 Atome Basis sättige, ganz in Übereinstimmung mit Liebig's und Dumas's Theorie über die Metamorphose der citronensauren Salze. Ich führte auch an, dass Mulder gefunden habe, dass die Stärke dabei zersetzt werde.

Bei den Versuchen, welche ich zur Prüfung dieser Theorie anstellte, habe ich auch Payen's Angabe über die Stärke untersucht. Ich nahm dazu ein weisses Bleioxydamilat, bereitet nach Payen's Vorschrift, was sehr leicht geht, und wandte es nach dem Trocknen bei + 130° an, wobei es sich vollkommen unverändert erhält. Es wird schon bei + 160° gelb und dies nimmt bis zu + 180°, welcher Temperatur es von Payen ausgesetzt wurde, zu. Es ist dann schön citronengelb und riecht etwas brenzlich. Aber 6 Grammen hatten dabei nicht mehr als 0,0275 Gr. oder nur einen geringen Bruch von dem, was Payen gefunden hatte, verloren und waren einen grossen Theil nach in Bleioxyd-Dextrinat verändert. Die gelbe Farbe gehört nicht dem Bleisalz an (einige

basische wasserfreie Bleioxydsalze sind gelb), sondern sie rührt von einem Röstungsgrade der Stärke her. Mit einem Wort, das erhitzte Product enthielt Bleioxyd mit gerösteter Stärke, aus der die Stärke nicht unverändert wieder hergestellt werden kann. Die von Payen aus diesen Versuchen hergeleitete Formel für die Zusammensetzung der Stärke ist also unrichtig *).

Xyloïdin.

Bekanntlich hat Braconnot (Jahresb. 1835 S. 325) ein Product der Einwirkung der Salpetersäure auf verschiedene Pflanzenstoffe, z. B. Stärke, Gummi, Sägespäne, Saponin, entdeckt, welches er Xyloïdin nannte. Es wird daraus durch höchst concentrirte Salpetersäure von 1,5 gebildet, ohne sichtbare Zersetzung der Säure, die den Pflanzenstoff auflöst, worauf Wasser aus dieser Lösung das Xyloïdin abscheidet. Pelouze **) hat über diese Substanz die Resultate einiger Versuche mitgetheilt, deren Einzelheiten er noch nicht vollständig publicirt hat. Vermischt man die Stärke

*) Payen (Comptes Rendus, 1839. 1 Sem. p. 533.) hat nach erhaltener Kenntniss dieser meiner Versuche erklärt, dass seine späteren Versuche darlegten, dass das Stärke-Bleioxyd schon bei + 130° dieses Wasseratom verloren habe, und dass also, wenn anders seine ersten Versuche in diesem Fall darin fehlerhaft gewesen seien, dass sie den Wassergehalt bei + 130° zu hoch angegeben hätten, doch seine Ansicht von der richtigen Zusammensetzung der Stärke fest stehe. Ich habe seitdem nicht Gelegenheit gehabt, darüber eine ausführlichere Untersuchung anzustellen, aber ich füge hinzu, dass, wenn auch die Stärke bei + 130° eine Metamorphose erleidet und durch Wasser wieder hergestellt wird, dies doch nicht mehr beweist, als was die Restitution der metamorphosirten citronensauren Salze beweist.

**) Comptes Rendus 1838. 2de Sem. p. 713.

mit Salpetersäure von 1,5 specif. Gewicht, verschwindet nach einigen Augenblicken die St ganz, und es entwickelt sich dabei kein Wird dann sogleich Wasser hinzugemischt, fällt Xyloïdin nieder und die saure Flüssig lässt nach dem Verdunsten für sich so gut keinen Rückstand zurück. Nach Pelouze's tersuchung verliert die Stärke dabei 1 Atom Wa und verwandelt sich in $C^6 H^8 O^4$, was die Zus mensetzung des Holzes ist, wodurch auch direkte Hervorbringung des Xyloïdins aus S spänen erklärt wird, und das neue Product, Holzmaterie, verbindet sich mit 1 Atom Salp säure. Dieses neue Product besteht also 1 Atom Holz oder Lignin und 1 Atom Salpe säure $= C^6 H^8 O^4 + \ddot{\ddot{N}}$. Die Gegenwart von S petersäure bewirkt, dass dieser Körper so le bei erhöhter Temperatur zerstört wird, er zündet sich bei $+ 180^0$ und verbrennt mit ei schwachen Deflagration. Braconnot erka den Gehalt an Salpetersäure nicht, vielleicht k diese daraus abgeschieden werden; Liebig bereits vor Pelouze gezeigt, dass diese Sä darin enthalten ist. Werden Papierstreifen ei Augenblick in concentrirte Salpetersäure von getaucht, so dass sie davon durchtränkt werd wozu 2 bis 3 Minuten erforderlich sind, d sogleich herausgezogen und in vielem Wasser gespült, bis sie von aller freien Salpetersä befreit worden, so sind sie ganz und gar Xyloïdin verwandelt, und können dann als Zün in der Feuerwerkerei angewandt werden. Papier besteht nämlich aus Lignin und verbin sich direct mit der Säure.

Wird die Lösung der Stärke in Salpetersäure von 1,5, anstatt sie sogleich zu fällen, in einer verkorkten Flasche einige Zeit stehen gelassen, so sieht man die Säure sich allmälig durch salpetrige Säure färben, ohne dass sich im Übrigen ein Gas entwickelt, worauf um so weniger Xyloïdin daraus gefällt werden kann, je länger sie gestanden hat. Nach 48 Stunden ist kein Xyloïdin mehr darin enthalten. Dasselbe findet in einigen Minuten statt, wenn die Masse bis zum Kochen erhitzt wird. Wird diese Lösung nun abgedunstet, so lässt sie eine aus der Stärke neugebildete Säure zurück, in Gestalt einer weissen, festen, nicht krystallisirten, zerfliessenden Masse, die an Gewicht die angewandte Stärke übertrifft. Sie enthält keinen Stickstoff, ist anders zusammengesetzt wie die Zuckersäure, schwärzt sich beim gelinden Erhitzen und giebt dann einen sauren, dunklen Körper, der in Wasser löslich ist und sich durch Salpetersäure wieder in die frühere Säure verwandelt. Bei der Bildung dieser Säure entsteht weder Kohlensäure noch Oxalsäure, sie enthält also den ganzen Kohlenstoffgehalt der Stärke. Diese Säure wird durch kochende concentrirte Salpetersäure wenig zersetzt; lässt man sie aber in der Kälte lange damit zusammen stehen, so wird sie zerstört ohne Entwickelung von Kohlensäure, und es bildet sich Oxalsäure, die den ganzen Kohlenstoffgehalt der angewandten Stärke enthält.

Jodstärke.

Lassaigne*) hat einige Versuche mit Jodstärke angeführt. Wird eine blaue Auflösung

*) Journ. de Ch. Med. 2de Ser. IV. pag. 209.

davon an einem dunklen Ort 4 Jahre lang aufbewahrt, so erhält sie sich unverändert. Bei —5° wird die Farbe dunkelblau, wobei die Flüssigkeit gefriert. Die Jodstärke scheidet sich dabei aus dem Wasser ab, so dass sie, wenn das Wasser aufthauet, darin aufgeschlämmt bleibt; in der Wärme löst sie sich aber wieder darin auf. Die Farbe der lange verwahrten Lösung wird bei —12° bis 14° gelbbraun, sie geht aber bei —10° schon wieder in Blau zurück. Die Farbe der frisch bereiteten verändert sich nicht.

Zucker. Peligot*) hat die Zusammensetzung der Zuckerarten einer neuen, sehr werthvollen Untersuchung unterworfen, aus welcher jedoch theoretische Resultate abgeleitet sind, die ich hier in der Kürze anführen will, zugleich mit den Beweggründen, welche mich veranlassen, seine factischen Resultate bei der Darstellung auf andere Weise, wie er zu erklären.

Peligot analysirte den Rohrzucker und fand dasselbe procentische Resultat, was wir schon längst kennen. Darauf analysirte er das Zucker-Bleioxyd und fand für diese Verbindung dieselbe Zusammensetzung, wie ich bei meinen im Jahre 1813 angestellten Versuchen über die Zusammensetzung des Zuckers, nämlich $2\dot{P}b + C^{12}H^{20}O^{10}$ was zufolge dessen, was ich im letzten Jahresberichte S. 320 bemerkte, eigentlich 2 Atome ausdrückt und daher $\dot{P}b + C^{6}H^{10}O^{5}$ geschrieben werden muss. Darauf erhitzte er das Bleisalz bis zu +170°, wobei er fand, dass von $2\dot{P}b + C^{12}H^{20}O^{10}$ 1 Atom Wasser weggehe und $2\dot{P}b + C^{12}H^{18}O^{9}$

*) Annal. de Ch. et de Phys. LXVII. pag. 113.

übrig bleibe. Daher nimmt er an, dass die Verbindung des Zuckers mit Bleioxyd aus $2\dot{Pb}+C^{12}H^{18}O^{9}+\dot{H}$ bestehe, und dass dieses Wasseratom bei $+170^{0}$ abgeschieden werde, woraus folgt, dass der Zucker, gleichwie Payen schon vorher von der Stärke angenommen hatte, aus $C^{12}H^{18}O^{9}$ bestehe, von welcher Zahl Peligot glaubt, dass sie verdoppelt werden müsse, so dass nach ihm 1 Atom Rohrzucker aus $C^{24}H^{36}O^{18}$ besteht. Er fand ferner, dass der Zucker, bis zu $+180^{0}$ erhitzt, schmilzt und Wasser verliert, wobei der Rückstand, welchen er Caramel (unser gewöhnlicher Syrup) genannt hat, nicht mehr Rohrzucker ist, sondern eine durchscheinende zerfliessliche Masse, die nicht krystallisirt werden kann. Er analysirte sie durch Verbrennung und fand sie ebenfalls aus $C^{12}H^{18}O^{9}$ bestehend. Die Isomerie des bei $+180^{0}$ geschmolzenen Zuckers mit dem Zucker, welcher in der Verbindung mit Bleioxyd bis zu $+170^{0}$ erhitzt worden war, scheint ihm nicht aufgefallen zu sein, weil er in diesem Fall den Zucker aus dem bis $+170^{0}$ erhitzten Zuckerbleioxyd sicherlich ausgeschieden haben würde, um dessen Beschaffenheit zu untersuchen. Dies geschah jedoch nicht. Die von ihm gefasste Ansicht war so vollkommen in Übereinstimmung mit der von Liebig und Dumas unterstützten Theorie von dem Vorgange bei solchen Erhitzungen, dass sie bei ihm keinen Verdacht übrig liess. Ich habe diese Lücke in seiner Untersuchung ausgefüllt. Unter den Versuchen, welche ich zur Prüfung der zuletzt erwähnten Theorie angestellt habe, war auch der folgende: Reiner Zucker wurde bis zur völligen Sätti-

gung in kochendem Alkohol von 0,80 aufge-
löst, und die Lösung krystallisiren gelassen. Ich
hatte dabei die Absicht, den Zucker von dem
Syrup, welcher an dem im Handel vorkommen-
den Zucker stets mehr oder weniger haftet, zu
befreien. Der Zucker wurde mit ein wenig kal-
tem Alkohol gewaschen, getrocknet, in Wasser
aufgelöst und diese Lösung in einer verschlosse-
nen Flasche mit einer geringeren Menge vollkom-
men reinen und fein zertheilten Bleioxyds, als
der Zucker sättigen konnte, digerirt, bis sich ein
aufgequollenes weisses Pulver von Zucker-Blei-
oxyd gebildet hatte, das sich vollkommen ohne
Rückstand in essigsaurem Bleioxyd löste, ein Be-
weiss, dass kein kohlensaures Blei darin enthal-
ten war. Es wurde ausgewaschen und getrocknet,
anfangs unter der Luftpumpe und darauf bei
+ 100° in einem Luftstrom, der langsam durch ein
Rohr, worin sich wasserhaltiges Kalihydrat befand,
strömen gelassen wurde. Wenn dieses Zucker-
Bleioxyd in einem Oelbade bis zu + 160° erhitzt
wurde, so verlor es Wasser, welches mit einem
Strom von kohlensäurefreier Luft weggeführt
wurde; der Versuch wurde fortgesetzt, während
die Temperatur allmälig auf + 168°, aber nicht
darüber, stieg. Als sich im Verlauf von 3 Stun-
den keine Spur von Wasser mehr zu bilden schien,
wurde der Versuch unterbrochen. Die Bleioxyd-
Verbindung hatte genau die Quantität von Wasser
verloren, welche Peligot gefunden hat, und der
Rückstand war also, wie er richtig angegeben
hat, $= Pb^2C^{12}H^{18}O^9$. Die Masse wurde in 2
gleiche Theile getheilt und beide Theile mit Was-
ser übergossen. Der eine Theil wurde dann mit

einem Strom von Kohlensäuregas, und der andere mit einem Strom von Schwefelwasserstoffgas zersetzt; von beiden wurde eine zuckersüsse, ungefärbte Auflösung erhalten, die beim Abdunsten in gelinder Wärme anfing, sich ins Gelbe zu ziehen, und einen gelblichen Syrup zurückliess, der, mehrere Wochen lang in einer Kachelofen-Nische bei einer zwischen + 40° und + 60° wechselnden Temperatur sich überlassen, kein Zeichen von Krystallisation bemerken liess, auch nicht erstarrte, sondern sich durchsichtig erhielt. In Alkohol aufgelöst und mit Äther vermischt, gab er einen reichlichen weissen Niederschlag, der sich bald an den Seiten des Glases in wasserklaren Tropfen und auf dem Boden als eine Schicht eines farblosen, flüssigen Syrups absetzte, der sich mehrere Monate lang aufbewahrt unter dem Alkohol flüssig erhielt. Dieser Versuch beweist also, was man wohl schon im Voraus vermuthen konnte, dass der Zucker in Verbindung mit Bleioxyd dieselbe Metamorphose durch Erhitzung erleidet, wie ausser dieser Verbindung, und dass der metamorphosirte nicht wieder hergestellt wird, wenn Wasser hinzukommt *).

*) Nach erhaltener Kenntniss von meinen Resultaten hat Peligot (Comptes Rendus 1839. 1er Sem. p. 530) zu zeigen gesucht, dass ich mich in dieser, wie er es nennt, attaque gegen ihn geirrt habe. Er hat gefunden, gleichwie Payen bei dem Stärke-Bleioxyd, dass der angeführte Wasserverlust schon bei + 100° oder einige Grade darüber stattfindet, und dass der aus dem Zucker-Bleioxyd darauf abgeschiedene Zucker ganz und gar krystallisirt. Was das erstere oder die Temperatur, bei welcher die Metamorphose erfolgt, anbetrifft, so sind meine Versuche ganz übereinstimmend mit seinen ersten Angaben, dass nämlich das Wasser beim Trocknen

bei + 130° noch nicht weggegangen ist. In Betreff d[er] Wiederherstellung des Zuckers, so habe auch ich gefunde[n,] dass in den ersten Versuchen ein Theil des Zuckers wie[der] anschoss, während ein anderer Theil davon Caramel g[ab.] Da ich es aber nicht für nöthig hielt, die angewand[ten] Quantitäten zu wiegen, so hielt ich eine noch unvollk[om]men erfolgte Metamorphose für die Ursache davon. Da[her] die lange Zeit, in welcher ich den Zucker bei dem W[ä]gungsversuche bei + 168° erhielt, worauf keine Spur me[hr] davon krystallisirte. Die Frage reducirt sich also darau[f:] Wird der Zucker aus der metamorphosirten Bleiverbind[ung] wieder hergestellt, wenn diese sogleich nach erfolgtem W[as]serverlust abgekühlt und zersetzt wird? Wenn ein fe[ster] Körper durch das Weggehen von Wasserstoff und Sauerst[off] in der Wärme metamorphosirt wird, so behalten die no[ch] übrigen Atome ihre relative Lage, kommt dann bei ein[er] niedrigen Temperatur Wasser hinzu, so ist kein Hinderni[ss] vorhanden, dass die Bestandtheile des Wassers in den, s[o] zu sagen, noch offenen Raum, aus dem sie ausgetrete[n] waren, wieder eintreten. Wird dagegen die Temperat[ur] lange unterhalten, so ändern die noch übrig gebliebene[n] Atome ihre relative Lage allmälig in die um, welche der neue[n] Verbindung angehört, und dann findet keine Restituti[on] des metamorphosirten Körpers mehr statt. Wir werde[n] weiter unten sehen, dass der geschmolzene Rohrzucker ohne allen Wasserverlust im Schmelzungs-Augenblick metamorphosirt ist, weil der Körper flüssig ist und die Theile leich[t] beweglich sind. Ist diese Vermuthung richtig, die jedoch um bewiesen zu werden eine besondere Untersuchung erfordert, zu welcher ich noch keine Zeit gehabt habe, so hat man darin die Erklärung, warum Restitutionen bald geschehen bald nicht geschehen, und im Ganzen die Ursache, warum sie möglich sind. Es ist im Allgemeinen nichts anderes als eine Anwendung der Erklärung, welche ich über das Verhalten der Weinsäure nach dem Schmelzen und fortgesetzten Erhitzen gegeben habe.

also meiner Meinung nach nicht die richtigen und dies veranlasst mich, die Resultate seiner Versuche nach den gewöhnlichen Ansichten von der Zusammensetzung des Zuckers zu erklären, in so fern verändert, als das, was bisher für 1 Atom davon betrachtet wurde, 2 Atome sind, und dass das Atom des Rohrzuckers aus $C^6H^{10}O^5$ besteht. Der krystallisirte Rohrzucker ist dann $= \dot{H} + 2C^6H^{10}O^5$.

Peligot hat eine Methode angegeben, das Zucker-Bleioxyd krystallisirt darzustellen. Man vermischt eine Lösung von Bleizucker mit einer Zuckerlösung und setzt darauf kaustisches Ammoniak hinzu. Dabei wird ein gelatinöser Niederschlag erhalten, den man abscheidet, abwäscht und in kochendem Wasser auflöst. Die Lösung wird in eine Flasche gefüllt und diese verschlossen. Nach einigen Tagen findet man die Verbindung in kleinen weissen Warzen angeschossen. Sie wurde analysirt, und aus $\dot{P}b + C^6H^{10}O^5$ zusammengesetzt gefunden.

Er hat ferner eine krystallisirte Verbindung von Baryterde mit Zucker entdeckt. Vermischt man Barytwasser mit einer verdünnten Zuckerlösung, so erhält man jedoch diese Verbindung nicht eher, als bis das Gemisch gekocht wird, wobei man sie sich bilden, und an den Seiten des Gefässes in kleinen weissen Warzen anschiessen sieht. Der Umstand, dass eine so starke Basis, wie Baryterde, zur Bildung der Verbindung des Kochens bedarf, erklärt sich ganz einfach aus der Theorie, welche ich für die Fremy'schen Versuche für die Weinsäure gegeben habe. Der krystallisirte Rohrzucker besteht näm-

lich aus $\dot{H}C^6H^{10}O^5 + C^6H^{10}O^5$, und es ist d
darin enthaltene 1 Atom von wasserfreiem Zuck
welches der Umsetzung der Atome bedarf, u
ein basisches Oxyd aufzunehmen. Diese U
setzung erfordert Zeit oder die Mitwirkung v
Wärme, und in dem Verhältnisse, wie sie g
schieht, bildet und setzt sich die Verbindung a
welche nach der Analyse, die ich gleich anfüh
werde, $\dot{B}aC^6H^{10}O^5 + \dot{H}C^6H^{10}O^5$ ist. Löst m
1 Theil Barythydrat in 3 Theilen kochenden W
sers und giesst die Lösung kochendheiss in d
ebenfalls erhitzte Lösung von 2 Theilen Zuc
in 4 Theilen Wasser, so erstarrt sie nach ei
Weile zu einem Magma von krystallinischen Theil
dessen Consistenz zunimmt, wenn es stärker
hitzt wird. Nachdem die Bildung der Baryt
bindung vollendet ist, lässt sie sich leicht au
waschen; denn sie ist so schwer, dass das Au
waschen selbst durch Aufgiessen von kohlensäu
freiem Wasser, Absetzen und Abgiessen der g
klärten Flüssigkeit geschehen kann, so dass
sich in einer verkorkten Flasche ausführen läs

Diese Barytverbindung bildet Krystallblättch
die ganz der Borsäure gleichen. Sie schme
und reagirt alkalisch, wird leicht durch die Ko
lensäure der Luft zersetzt. In Wasser ist
wenig oder nicht löslich. Bei 4 analytisch
Versuchen gab sie 30,8, 30,9, 31,0 und 31,
Procent Baryterde. Bei der Verbrennung m
Kupferoxyd gab sie in 2 Versuchen:

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	28,1	28,0	12	29,5
Wasserstoff . .	4,5	4,4	22	4,4
Sauerstoff . . .	36,4	36,6	11	35,4
Baryt	31,0	31,0	1	30,7

entsprechend der Formel $= \dot{B}aC^6H^{10}O^5 + \dot{H}C^6H^{10}O^5$. Sie ist also eine Verbindung von 1 Atom Zuckerbaryt mit 1 Atom Zuckerhydrat. Diese Verbindung verträgt $+ 200^0$, ohne dass darin das Zuckerhydrat sein Wasser verliert.

Bei den angeführten Versuchen zur Bereitung dieser Verbindung ist immer Zucker im Überschuss angewandt worden. Wird diese Verbindung mit Barytwasser oder mit Barythydrat und Wasser behandelt, so erhält man eine andere Verbindung, in welcher das Wasseratom durch Baryterde ersetzt ist. Aber diese Verbindung, welche $\dot{B}a\,C^6H^{10}O^5$ ist, ist noch nicht genauer untersucht worden. Sie ist in Wasser löslich und kann aus dieser Lösung durch Alkohol in Gestalt einer gummiähnlichen Masse gefällt werden.

Kalkerde giebt entsprechende Verbindungen. Die löslichen erstarren beim Erhitzen bis zum Kochen wie Eiweiss, und können mit kochendem Wasser gewaschen werden, ohne sich bedeutend aufzulösen. Lässt man dann die Flüssigkeit erkalten, so lösen sie sich vollkommen wieder darin auf. Peligot hat ferner die Doppelsalze von Zuckerbleioxyd mit Metalloxyden dargestellt, welche ich im letzten Jahresberichte S. 321 erwähnte. Hunton betrachtete sie als gebildet aus 2 Atomen Zuckerkalk und 1 Atom z. B. Kupferoxyd. Peligot dagegen führt, ohne seinen Vorgänger in diesem Gegenstande zu nennen, an, dass der reine Zuckerkalk nur erst dann das Kupferoxydhydrat zu einer veilchenblauen Flüssigkeit auflöse, wenn freier Zucker hinzukomme, und dass diese Lösung beim Verdunsten im luftleeren Raume eine nicht krystallisirte, feste, blaue Masse zurück-

lasse. Die Lösung derselben in Wasser wird nicht durch Alkali gefällt. Peligot hält sie für ein wirkliches Doppelsalz, was auch deutlich aus seinen Versuchen zu folgen scheint.

Er hat ferner gefunden, dass, wenn man 1 Theil Kochsalz und 4 Theile Zucker zusammen in Wasser auflöst und die Lösung in trockner Luft der freiwilligen Verdunstung überlässt, zuerst Zucker auskrystallisirt und aus der davon so oft wiederholt abgegossenen Flüssigkeit, als die Krystalle noch Zucker sind, beim Verdunsten unter einer Glocke über Schwefelsäure am Ende eine Verbindung von Zucker mit Kochsalz in regelmässigen Krystallen anschiesst, die in der Luft wieder zerfliessen. Diese Verbindung hat eine andere Krystallform wie der Zucker, und wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	37,3	37,3	24	37,2
Wasserstoff . .	5,8	5,6	42	5,3
Sauerstoff . . .	42,4	42,5	21	42,7
Kochsalz . . .	14,5	14,8	1	14,8.

$= (NaCl + 2C^6H^{10}O^5) + (\dot{H} + 2C^6H^{10}O^5)$ oder eine Verbindung von 1 Atom Zuckerkochsalz und 1 Atom Zuckerhydrat. Es ist zu bedauern, dass Peligot nicht versuchte, eine solche Verbindung mit Kochsalz im Überschuss zu bilden, da es wahrscheinlich ist, dass sich dann alles in das erste Glied der Formel, worin das Wasseratom in dem krystallisirten Zucker durch 1 Atom Kochsalz ersetzt ist, oder vielleicht in eine an Kochsalz noch reichere Verbindung, verwandelt hätte.

Stärke- oder Traubenzucker u. Harnzucker.

Den bei + 15° im luftleeren Raum getrockneten Traubenzucker (Stärke- und Harnzucker) fand

er, wie bereits schon von Liebig gezeigt worden war, aus $C^{12}H^{28}O^{14}$ bestehend. Dieser Zucker verlor durchs Trocknen im luftleeren Raum bei $+ 140^o$ 9,0 bis 9,1 Procent Wasser, was 2 Atomen entspricht. Der Rückstand $= C^{12}H^{24}O^{12}$ hat die Zusammensetzung, welche ich aus Brunner's Analyse dieses Zuckers in seiner Verbindung mit Kochsalz hergeleitet habe. Dies zeigt also, dass das Atom des Traubenzuckers $C^6H^{12}O^6$ und das des krystallisirten $C^6H^{12}O^6 + \dot{H}$ ist. Der Traubenzucker entsteht also aus dem Rohrzucker und der Stärke durch eine Metamorphose, bei der die Bestandtheile von 1 Atom Wasser sich den Bestandtheilen des Rohrzuckers hinzufügen, worauf sich 1 Atom Wasser damit als abscheidbares Krystallwasser verbindet.

In der Verbindung des Traubenzuckers mit Kochsalz fand Peligot bei 5 Analysen 12,8, 13,0, 13,0, 13,1 und 13,2 Procent Kochsalz. Dies weicht von Brunner's Analysen (Jahresb. 1838. S. 212.) ab, indem dieser als Minimum 13,443 und als Maximum 13,786 Procent Chlornatrium fand. Die Genauigkeit, durch welche sich Brunner bekannt gemacht hat, ist nicht geringer als die, wodurch der junge französische Chemiker mit Recht im Ansehen steht. Der Unterschied scheint nicht gross zu sein, aber in der hier vorliegenden Frage ist er von Bedeutung.

Die Analyse des Chlornatrium-Traubenzuckers ergab 33,3 bis 33,4 Procent Kohlenstoff und 5,9 bis 6,0 Procent Wasserstoff, was mit der folgenden Berechnung übereinstimmt:

	Atome	Procente
Kohlenstoff . . .	24	33,4
Wasserstoff . . .	52	5,9
Sauerstoff	26	47,4
Kochsalz	1	13,3.

$= (NaCl + 2C^6H^{12}O^6) + 2(\dot{H} + C^6H^{12}O^6)$ na[ch] folgendem Schema:

4 Atome Traubenzucker	=	24C + 48H + 24O
2 Atome Wasser	=	4H + 2O
1 Atom Kochsalz	=	1NaC[l]
Traubenzucker-Kochsalz	=	24C + 52H + 26O + 1NaC[l]

Vergleichen wir die angeführte Formel m[it] der für den Kochsalz-Rohrzucker, so finden w[ir] sie analog, mit dem Unterschied, dass sie 1 Ato[m] Wasser mehr enthält; aber um völlig mit d[er] Rohrzucker-Formel analog zu sein, müsste da[s] letzte Glied $\dot{H} + 2C^6H^{12}O^6$ sein. Berechnen wi[r] dann, wie viel die Kochsalz-Verbindung nach ei[-] ner so veränderten Formel enthalten müsste, s[o] findet man 13,633, oder eine Quantität, welch[e] der Mittelzahl von Brunner's Analysen nahe lieg[t]. Dies haben inzwischen Erdmann und Leh[-] mann*), ohne von Peligot's Arbeit Kenntni[ss] zu haben, entschieden. Sie haben eine gross[e] Menge von Versuchen über die Zusammensetzung de[s] Harnzucker-Kochsalzes angestellt und dadurch all[e] Zweifel gehoben, dass die von Peligot hier an[-] gegebene Zusammensetzung die richtige ist. Sie haben bei der Bestimmung des Chlorgehalts durch Ausfällung mit Silbersalz in 3 Versuchen 13,327, 13,333 und 13,337 Procent Kochsalz von 100 Thei-

*) Journ. für pract. Chemie XIII. pag. 111.

len wasserhaltigem Harnzucker-Kochsalz gefunden, so dass dieses also nach der Rechnung in 100 Theilen besteht aus:

Zucker . . 82,612
Kochsalz . 13,307
Wasser. . . 4,081.

Erdmann und Lehmann fanden, dass das Harnzucker-Kochsalz bei + 100° so wie auch bei gewöhnlicher Temperatur im luftleeren Raum, das Wasser verliert, wobei die Krystalle allmälig zu Mehl zerfallen. Dies geht jedoch sehr langsam vor sich, wenn es nicht vorher pulverisirt worden ist.

Peligot giebt an, dass, wenn der Kochsalz-Traubenzucker bis zu + 160° erhitzt werde, er 3 Atome Wasser verliere, das heisst 6,1 Procent, nach den Versuchen nur 6,0, ein denkbarer Beobachtungsfehler. Wäre der Verlust nur auf 2 Atome gestiegen, so würde der Versuch leicht zu erklären sein, aber dann hätte der Wasserverlust nur 4,08 betragen. Die Erklärung des Verlusts des dritten Wasseratoms ist also nicht möglich, ohne eine Veränderung in der Zusammensetzung des Traubenzuckers anzunehmen. Peligot hat, gleichwie andere Chemiker, nicht die Beschaffenheit der durch Erhitzung veränderten Producte untersucht und baut eine Theorie von der Zusammensetzung des Zuckers nur auf die Zahl des gefundenen Verlusts.

Erdmann*) hat etwas später auch diesen Versuch wiederholt, aber er ist nicht zu demselben Resultat gekommen. Er hat den Harnzucker, Trau-

---

*) Journ. für pract. Chemie XVI. pag. 227.

benzucker und Stärkezucker mit Kochsalz verbunden und alle diese gaben vollkommen dieselbe Verbindung. Bei + 130° hatte die Verbindung nicht mehr im Wassergehalt verloren als bei + 100°; bei + 144° hatte sie 4,9 Procent verloren, bei + 150° 5 Procent, war gelb und roch brenzlich, bei + 156° 5,2 Procent, war viel gelber und roch stark nach brenzlichem Zucker, bei + 160° nahe 6 Procent, war braungelb, brenzlich, fing an zusammenzuschmelzen und löste sich darauf in Wasser mit braungelber Farbe auf. Dieses Verhalten zeigten die Kochsalzverbindungen von allen 3 Zuckerarten. Hieraus ist es also klar, dass der Verlust von nahe 1 Atom Wasser, den die Kochsalzverbindung bei + 160° mehr erleidet, als was daraus bei + 100° weggeht, die Folge einer trocknen Destillation ist, welche bei dieser Temperatur einzutreten anfängt. Die Schlüsse, welche Peligot daraus in Rücksicht auf die Zusammensetzung des Traubenzuckers hergeleitet hat, werden also durch die Versuche nicht bestätigt, wenn der Rückstand richtig beurtheilt wird.

Es ist eine bekannte Erfahrung, dass, wenn man die Verbindung des Traubenzuckers mit Bleioxyd auf nassem Wege darzustellen sucht, sich die Zusammensetzung des Zuckers verändert, auch bei einer wenig bedeutenden Erwärmung. Eine sehr geringe Menge Bleioxyd wird aufgelöst und, versucht man ihn durch Digestion auch bei geringer Wärme damit zu sättigen, so wird die Lösung erst gelb und dann dunkler gefärbt, woraus hervorgeht, dass dieser Zucker metamorphosirt wird, sobald er mit Basen gesättigt wird. Es ist also wahrscheinlich, dass eine gewisse Sät-

tigung mit Basen diesen Zucker stets auf eine bestimmte Weise verändert.

Peligot fand, dass, wenn man in eine Lösung von dieser Zuckerart eine ammoniakalische Lösung von essigsaurem Bleioxyd tropft, ein Niederschlag gebildet wird, der sich anfangs wieder auflöst, aber später bleibend wird. Er wurde gewaschen und bei gewöhnlicher Lufttemperatur im luftleeren Raume getrocknet. Wenn er so trocken geworden ist, als er es darin werden kann, so verliert er darauf beim Erhitzen bis zu + 150° nichts mehr an Gewicht, aber er wird bei dieser Temperatur gelblich. Er wurde analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	14,1	8	14,6
Wasserstoff	2,1	14	2,0
Sauerstoff	17,4	7	16,9
Bleioxyd	66,4	2	66,5.

$= 2\dot{P}b + C^8H^{14}O^7$. Peligot verdreifacht die Atomzahl. Kehren wir zurück zu der Kochsalzverbindung, so finden wir, dass sie nach dem Erhitzen bis zu + 160° unter Verlust von 3 Atomen Wasser $(NaCl + C^8H^{14}O^7) + 2(\dot{H} + C^8H^{14}O^7)$ zurückgelassen hat. Jetzt entsteht die Frage: Repräsentirt der Körper $C^8H^{14}O^7$, welcher offenbar in diesen beiden Verbindungen derselbe ist, die wahre Zusammensetzungsformel de Traubenzuckers, oder ist er das Product einer Metamorphose? Beides ist möglich; aber es ist nicht untersucht worden, ob die erhitzte Verbindung eine Veränderung in den Eigenschaften erlitten hat oder nicht. Offenbar setzt $C^8H^{14}O^7 + \dot{H} = C^8H^{16}O^8$ ganz dieselbe procentische Zusammen-

setzung voraus, wie $C^6H^{12}O^6$; aber da $C^6H^{12}O$
in dem krystallisirten Zucker mit 1 Atom Was
zu $C^8H^{14}O^7$ verbunden ist, so lässt sich die
bei der Annahme von Verbindungen zwisch
ganzen Atomen, nicht zu ganzen Wasseratom
mit der ersten Formel ausgleichen, ohne die
mit 3 zu multipliciren zu $C^{24}H^{42}O^{21}$, wo s
dann 1 Atom Zucker mit 7 Atomen Wasser ve
binden würde, und so hat Peligot das At
des krystallisirten Traubenzuckers zusammeng
setzt betrachtet; nach dieser Ansicht gehen b
+ 140° von 1 Atom krystallisirten Traubenzuck
4 Atome Wasser weg und 3 Atome Wasser bleib
noch zurück, so dass er besteht aus $C^{24}H^{42}O$
$+ 3\dot{H}$, was 3 Mal $C^8H^{14}O^7 + \dot{H}$ ist. Das Ble
salz dagegen ist $6\dot{P}b + C^{24}H^{42}O^{21}$. Abgeseh
auch davon, was ich im Vorhergehenden über d
Maximum der Anzahl von Sauerstoffatomen i
einem Atom eines organischen Oxyds angefüh
habe, so zeigt es sich doch deutlich, dass d
grössere Anzahl von Bleioxyd- und Wasser-Atome
die mit 1 Atom Zucker verbunden angenomm
werden müssen, ausweist, dass sie in Peligot
Formel ein Multiplum der wirklichen Anzahl v
einfachen Atomen ist, und dass Peligot's At
am wahrscheinlichsten von 3 Atomen ausgemac
werde. Das Verhalten zu Wasser im krystallisirte
Traubenzucker drückt dann aus, dass der Körp
$C^8H^{14}O^7$ ein anderer ist als der Traubenzucke
aus dem er durch Metamorphose entstanden ist.

Peligot fand, dass Kalkerde und Baryterde
die Zusammensetzung des Traubenzuckers so schnell
verändern, dass keine bestimmte Verbindungen für
die Analyse hinreichend rein dargestellt werden

können, wenn man den, in Wasser aufgelösten Zucker mit den Hydraten dieser Erden behandelt. Aber er hat gefunden, dass die Verbindungen doch hervorgebracht werden können. Die Barytverbindung wird auf die Weise erhalten, dass man wasserfreie Baryterde in wasserfreiem Holzalkohol auflöst, und diese Lösung mit einer Lösung von Traubenzucker in ebenfalls wasserfreiem Alkohol, die ein wenig mehr Zucker enthält, als zur Sättigung der Baryterde nöthig ist, vermischt. Man bekommt dann einen weissen flockigen Niederschlag, den man auf einem Filtrum sammelt, anfänglich mit nicht völlig wasserfreiem aber darauf mit immer concentrirterem Holzalkohol auswäscht, zwischen Löschpapier auspresst und im luftleeren Raum trocknet, anfangs über ungelöschtem Kalk, um dadurch alles Wasser, und darauf über Schwefelsäure, um den Holzalkohol wegzunehmen. Über Schwefelsäure allein kann er nicht unzersetzt getrocknet werden, weil der Holzalkohol zuerst davon abdunstet und die Spur von Wasser, welche darin zurückbleibt, braune Flecken veranlasst. Diese Verbindung wird weiss erhalten und kann ohne Gewichtsverlust aufs Neue unverändert bis zu + 100° im luftleeren Raume erhitzt werden, aber bei dieser Temperatur wird sie gelb. Sie wurde analysirt und gab bei 6 Versuchen = 35,0, 35,1, 35,3, 35,4, 35,5 und 37,0 Procent Baryterde. Bei den Verbrennungs-Analysen wurden erhalten:

	Gefunden			Atome	Berechnet
Kohlenstoff	23,1	23,6	23,9	24	23,3
Wasserstoff	4,7	4,1	4,6	56	4,4
Sauerstoff	36,8	36,8	36,5	28	35,8
Baryterde	35,4	35,5	35,0	3	36,5.

Diese Zahlen sind mit 2 Formeln vereinbar, nämlich $3\dot{B}a + 4C^6H^{12}O^6 + 4\dot{H}$. Dieses ist derselbe Sättigungsgrad, welchen Fremy bei der Tartralsäure gefunden hat, und er kann, gleichwie die Salze dieser Säure mit $2(\dot{B}aC^6H^{12}O^6 + \dot{H}) + \dot{B}a + 2(C^6H^{12}O^6 + 2\dot{H})$ oder auch mit $3\dot{B}aC^8H^{14}O^7 + 7\dot{H}$ ausgedrückt werden. Die grössere Wahrscheinlichkeit der ersteren Formel erweist sich daraus, dass Kohlensäuregas aus der Verbindung Traubenzucker mit allen seinen Eigenschaften unverändert abscheidet, und dass der Wassergehalt normal ist.

Eine entsprechende Kalkverbindung wurde erhalten, wenn Kalkhydrat in eine syrupartige Lösung von Traubenzucker eingerührt und die filtrirte Flüssigkeit mit Alkohol gefällt wurde.

Veränderung des Traubenzuckers durch fortgesetzte Einwirkung von Alkali. Es ist bekannt, dass der Traubenzucker, wenn man ihn in der Wärme der Einwirkung von Alkalien aussetzt, dunkler und am Ende schwarzbraun wird; man kann dann daraus ein schwarzbraunes, elektronegatives organisches Oxyd ausfällen, welches nach Malaguti (Jahresb. 1837 S. 214) mit dem eben so gefärbten und in Wasser unlöslichen Körper, den verdünnte Säuren beim Kochen mit Zucker hervorbringen, nämlich die Huminsäure, gleich zusammengesetzt ist. Peligot hat es analysirt und mit der von L. Svanberg entdeckten Japonsäure (K. V. Acad. Handl. 1835 p. 287), welche aus $C^{12}H^8O^4 + \dot{H}$ besteht, so nahe übereinstimmend zusammengesetzt gefunden, dass er es für wahrscheinlich hält, dass es derselbe Körper sei. Die Japonsäure wird durch langsame Einwirkung

von Alkali auf Catechugerbsäure gebildet. Peligot beabsichtigt, es genauer zu untersuchen, und führt nur als entschieden an, dass es nicht Huminsäure sei und dass also Säuren aus Zucker nicht denselben Körper hervorbringen, wie Alkalien.

Die von Peligot entdeckte Säure (Jahresb. 1839 S. 279), welche aus Traubenzucker mit Kalkerde und mit Baryterde erhalten wird, ist genauer untersucht worden. Mit Baryterde wird sie auf die dort angeführte Weise sogleich erhalten. Mit Kalkerde geschieht die Bereitung so, dass man so viel Kalkhydrat in einer Lösung von Zucker auflöst, als sie aufnehmen kann, die Lösung filtrirt und 1 Monat lang in einem offenen Gefäss stehen lässt; sie färbt sich sogleich gelb und wird während der Zeit etwas dunkler. Dabei verschwindet allmälig die alkalische Reaction der Lösung, die Bestandtheile des Zuckers setzen sich nun zu der neuen Säure um, und die Kalkerde, welche im Anfange durch Kohlensäure ganz und gar ausgefällt werden kann, wird nun nicht mehr dadurch gefällt. Da es nicht möglich ist zu bestimmen, wann die Säure sich vollständig gebildet hat, so ist es am besten, dass man nach Verlauf dieser Zeit die Kalkerde, welche dann noch mit unverändertem Zucker verbunden sein kann, durch einen Strom Kohlensäuregas ausfällt, die Lösung filtrirt und mit Bleiessig fällt, wobei sich das Gefärbte zuerst niederschlägt, was weggenommen wird. Der darauf folgende rein weisse Niederschlag wird abfiltrirt, gewaschen und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Dabei erhält man die Säure rein, welche nach dem Verdunsten im luftleerem Raum bis zur Trockne als eine trockne, weisse,

nicht krystallisirte Masse zurückbleibt, die in der Luft nicht zerfliesst. Sie verträgt nicht + 100°, ohne dass sie viel Wasser abgiebt und braun wird. Mit Basen giebt sie neutrale, leichtlösliche Salze. Peligot nennt sie bis auf Weiteres *Kalizuckersäure*, Acide kalisaccharique, im Gegensatz zu Acide sulfosaccharique, welche nachher erwähnt werden soll. Diesen Namen kann sie jedoch nicht behalten.

Die Analyse des Bleisalzes gab bei 3 Versuchen 69,3, 70,5 und 70,0 Procent Bleioxyd und bei der Verbrennungs-Analyse:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . . .	14,8	24	15,4
Wasserstoff . .	1,9	30	1,5
Sauerstoff . . .	14,0	15	12,8
Bleioxyd . . .	69,3	6	70,3.

$= \dot{P}b^6 + C^{24}H^{30}O^{15}$. Offenbar passt die Rechnung nicht zu der Analyse, denn ungeachtet die Verbindung 1 Procent Bleioxyd zu wenig enthielt und also einen hiermit correspondirenden Überschuss von Kohlenstoff hätte geben sollen, so gab doch der Versuch 0,6 Procent Kohlenstoff zu wenig und 0,4 Procent Wasserstoff zu viel, der, auf die zu der Analyse angewandten Quantität von 1 Gramm, einen Wasser-Überschuss von 4 Centigrammen in dem bei der Analyse erhaltenen Wasser entspricht. Es lohnt nicht wohl der Mühe, die Rechnung auf das Resultat einer einzigen Verbrennungs-Analyse zu gründen; aber doch stimmt das gefundene Resultat mit einer der folgenden wahrscheinlicheren Formeln besser überein, nämlich $\dot{P}b^2C^8H^{12}O^5$ und $\dot{P}b^2C^8H^{10}O^6$, welche geben:

	Atome	Berechnet	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	8	15,38	8	15,05
Wasserstoff . .	12	1,88	10	1,54
Sauerstoff . .	5	12,58	6	14,77
Bleioxyd . . .	2	70,16	2	68,64

Bei einer so unsicheren Zusammensetzung ist es zwecklos, den Vorgang der Metamorphose in Erwägung zu ziehen, besonders da bei dem Versuch nicht angegeben ist, ob auch Kohlensäure oder andere Producte dabei gebildet werden; sie zeigen uns, dass zugleich andere Körper erhalten werden *).

Schwefelsäure mit Traubenzucker. Der Traubenzucker wird bei + 100° geschmolzen und das Geschmolzene in 1½ Theilen concentrirter Schwefelsäure, die man in kleinen Portionen zusetzt, aufgelöst, während man das Gemisch stark abkühlt, indem es sonst durch die Erhitzung gefärbt wird. Nachdem die Vereinigung erfolgt ist, wird die Masse in vielem Wasser aufgelöst, mit Kreide gesättigt, die Flüssigkeit vom ausgeschiedenen Gyps abfiltrirt, der Rest von diesem durch

*) Braconnot (Ann. de Ch. et de Ph. LXVIII. p. 337.) hat gezeigt, dass Rohrzucker, mit Kalk übersättigt und zufällig in einem mit Kork verschlossenen Kolben stehen gelassen, ein Gemisch von kohlensaurem, oxalsaurem und basischem äpfelsaurem Kalk abgesetzt hatte. In dem darüber stehenden Liquidum fand er neben Rohrzucker, welcher daraus anschoss, ein Kalksalz mit einer ihm unbekannten Säure, welches unlöslich in Alkohol, aber leichtlöslich in Wasser war. Dies giebt einige Veranlassung zu vermuthen, dass sie dieselbe Säure gewesen ist, welche Peligot hier beschrieben hat. Dieses Kalksalz ist von Daniell, welcher vor Braconnot die Einwirkung des Kalks auf Rohrzucker untersucht hat, für Gummi gehalten worden.

ein wenig essigsauren Baryt ausgefällt, filtrirt, und nun mit Bleiessig gefällt mit der Vorsicht dass, wenn, wie es gewöhnlich der Fall ist, die Säure sich gefärbt hat, der zuerst sich bildende braune Niederschlag abgeschieden und der darauf folgende weisse Niederschlag gesammelt wird. Man wäscht ihn dann aus und zersetzt ihn durch Schwefelwasserstoff, wobei die Säure frei wird. Sie fällt nicht die Barytsalze, verträgt aber nicht das Verdunsten weder im luftleeren Raum noch in der Wärme, sondern zersetzt sich dabei in Schwefelsäure und Zucker. Sie schmeckt süss und sauer wie Limonade und bildet mit Salzbasen leichtlösliche Salze. Sie ist Peligot's *Acide sulfosaccharique.* Die Analyse des Bleisalzes gab:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	18,00	24	18,0
Wasserstoff . .	2,38	40	2,4
Sauerstoff . . .	19,42	20	19,9
Bleioxyd . . .	55,30	4	54,8
Schwefelsäure	4,90	1	4,9

$= 4\dot{Pb} + \dddot{S} + 4C^6 H^{10} O^5$. Sie ist also eine Verbindung von 1 Atom Schwefelsäure mit 4 Atomen Rohrzucker und das Salz dürfte die Formel $\dot{Pb}\dddot{S} + (3\dot{Pb} + 4C^6 H^{10} O^5)$ erhalten können. Ihre Sättigungscapacität in neutralen Verbindungen ist nicht ausgemittelt. Es ist klar, dass bei der Bildung dieser Säure ein Theil der Schwefelsäure das Wasseratom wegnimmt, welches den Rohrzucker in Traubenzucker verwandelt hat, und ihn zu Rohrzucker metamorphosirt, der sich mit einem anderen Theil Schwefelsäure verbindet, und dass der Rohrzucker, durch die Einwirkung des Wassers und insbesondere der Wärme auf die ver-

nnte Säure wieder in Traubenzucker zurück-
ht, gleichsam als habe man Rohrzucker in ver-
nnter Schwefelsäure aufgelöst. Nach Peligot's
rmeln für den Rohrzucker und Traubenzucker,
mlich $C^{12} H^{18} O^9$ für den ersteren und $C^{24} H^{42} O^{21}$
r den letzteren ist es klar, dass keine von beiden
ckerarten in der Säure enthalten seyn sollte.

Dieselbe Säure erhält man auch aus Rohr-
cker mit Schwefelsäure.

Veränderung des Zuckers in der Wärme.
Peligot hat gefunden, was auch ich bei mei-
n älteren Versuchen angegeben habe, dass der
ucker beim Schmelzen nichts am Gewicht ver-
rt. Die Temperatur, bei welcher dies stattfin-
t, hat Peligot bis zu + 180° angegeben.
Mulder*) hat die Bestimmung dieser Tempera-
ur bestritten und angeführt, dass der Zucker bei
+ 160° schmelze, und bei 167° schon dunkel-
gelb und sehr verändert sei. Ich habe Mulder's
Versuche nach der von ihm gegebenen Vorschrift
wiederholt und den Zucker im Oelbade in einer
Glasröhre geschmolzen. Bei + 160° war er zu-
sammengebacken und, als das Thermometer auf
+ 161° gestiegen war, was ungefähr 10 Minuten
dauerte, vollkommen im Fluss, aber, ungeachtet
er vorher aus Alkohol krystallisirt worden war,
geschmolzen gelb. 1,523 Gr. Zucker hatten dabei
0,002 Gr. an Gewicht verloren. Peligot giebt
an, dass, wenn diese Temperatur (nämlich nach
seiner Bestimmung + 180°) im Mindesten über-
schritten werde, der Zucker Wasser verliere und
sich in zerfliesslichen, nicht mehr krystallisiren-

*) Bullet. des Sc. Phys. et naturelles en Neerlande I, 133.

den Zucker verwandele. **Mulder** fand die Lösung des bei + 167° geschmolzenen Zuckers schon braun. Auch hierin stimmen meine Versuche mit den seinigen überein. **Peligot's** verschieden angegebene Temperatur beruht aller Wahrscheinlichkeit nach darauf, dass die Versuche mit einem in Paris gebräuchlichen Oelbade gemacht worden sind, bestehend aus einem vierseitigen mit Öl gefüllten Kasten von Kupfer, der mit einer zugelötheten Muffel von Kupfer versehen ist, die von einer Seite in das Ölbad eingeht, und worin die Körper gebracht werden, welche bis zu einer bestimmten Temperatur erhitzt werden sollen. Die Temperatur wird mit einem Thermometer bestimmt, das durch eine Öffnung in der oberen Seite des Kastens in das Öl eingesenkt worden ist. Die Öffnung der Muffel wird mit einem schliessenden Deckel verschlossen. Der Apparat ist bequem, aber die Luft in der Muffel hat aus leicht begreiflichen Gründen niemals dieselbe Temperatur, wie das Öl, und der Unterschied wird um so grösser, je höher die Temperatur des Bades steigt. Als ich versuchte, den Zucker in einem kleinen in das Bad eingesenkten Glaskolben zu schmelzen, zeigte das Thermometer in dem Bade schon + 176°, als der Zucker schmolz *).

---

*) Wiewohl der Zucker bei diesem Schmelzen nichts an Gewicht verliert, so hat er doch, nach meinen Versuchen, dabei ganz und gar das Vermögen verloren, nach dem Wiederauflösen und Verdunsten zu krystallisiren. War ein kleiner Theil davon noch nicht geschmolzen, so wird dieser wieder krystallisirt erhalten. Dies weist aus, dass das Schmelzen den Zucker in Caramel umgesetzt hat, und dass der geschmolzene Zucker, welcher noch kein Wasser ver-

Bei einer Analyse des bei + 180° geschmolzenen Zuckers fand Peligot:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	47,5	4	47,5
Wasserstoff . .	6,2	6	5,9
Sauerstoff . .	46,3	3	46,6.

---

loren hat, $= 2\dot{H} + 3C^4H^6O^3$ ist. Ich habe unterdessen zufällig eine Methode gefunden, den Caramel in krystallisirten Rohrzucker wieder zurückzuführen. Eine Flasche, die eine Lösung von Caramel in Alkohol enthielt, aus welcher ein Theil desselben durch Äther ausgefällt worden war, der in Gestalt eines dicken Syrups auf dem Boden lag, stand in einem Fenster vom Ende Januar bis Ende April, während welcher Zeit, worin ich sie täglich sah und den Syrup bisweilen betrachtete, keine Veränderung vorging. Als nun die Sonne anfing zuweilen durchs Fenster zu scheinen, zeigten sich nach einigen Tagen kleine Krystallisations-Punkte in dem Syrup. Ein Paar Wochen langer trüber Himmel verhinderte die weitere unmittelbare Einwirkung der Sonnenstrahlen und alles blieb in Statu quo. Als darauf an einem klaren Maitage die Flasche 8 Stunden lang bestrahlt wurde, schoss darin ein grosser Theil des Syrups zu kleinen Krystallen an. Nach zweitägiger Bestrahlung von der Sonne hatte sich der ganze Syrup in einen Haufen von kleinen Krystallen verwandelt, der das doppelte Volum von dem des Syrups hatte. Tropfen auf der inneren Seite der Flasche fingen nun an, Krystallisations-Punkte zu bekommen. Aber sowohl diese, als auch das, was in dicken Tropfen über der Flüssigkeit und an dem Gewölbe der Flasche sass, erhielten sich bis Ende Juli noch flüssig. Das Aufgelöste wurde abgegossen und dann ein Theil davon verdunstet, es blieb ein Syrup zurück, der nicht anschoss. Ein anderer Theil wurde mit noch mehr Äther vermischt, wodurch ein Syrup niederfiel, der in der Flasche gelassen und dem Sonnenlichte ausgesetzt, bald anschoss.

Dies ist gerade dieselbe Zusammensetzung, welche aus dem Wasserverluste bei der Bleioxyd-Verbindung folgt, und zeigt, dass die Tempera-tur dieselbe Veränderung in dem freien Rohr-zucker hervorbringt, wie in dem mit Bleioxyd verbundenen. Zwischen + 210° und + 220° (nach Peligot's Temperatur-Bestimmung) erfolgt der Wasserverlust sehr schnell, und der geschmolzene Zucker bläht sich auf, erstarrt und wird schwarz-braun; dabei wird vieles Wasser ausgetrieben, welches ein wenig Essigsäure und eine Spur Brandöl enthält, aber es entwickelt sich nichts Gasförmiges. Der Rückstand in der Retorte gleicht dem Anthracit, aber er löst sich in Wasser mit schwarzbrauner Farbe und er schmeckt nicht mehr süss. Er ist unlöslich in Alkohol, und dieser zieht unveränderten zerfliesslichen Zucker aus. Er wird auch aus Traubenzucker erhalten.

Aus diesen Versuchen dürften folgende all-gemeine Resultate mit einiger Sicherheit gezogen werden können:

1. Dass der wasserfreie Rohrzucker $= C^6 H^{10} O^5$ ist; dass mit Basen Verbindungen erhalten wer-den, die sowohl 1 als auch 2 Atome Zucker ent-halten; dass der Kandiszucker $= \dot{H} + 2C^6 H^{10} O^5$ ist; dass der Caramel oder der nicht krystallisi-rende Zucker die Base für den Syrup, $= C^4 H^6 O^3$ ist und dass davon 3 Atome durch den Einfluss der Wärme aus 2 Atomen Rohrzucker, er sei frei oder mit Basen verbunden, entstehen.

Dass der Caramel in einer Temperatur von + 210° in eine poröse schwarze und in Wasser lösliche Masse verwandelt wird, die vermuthlich der Klasse der humusartigen Säuren angehört.

2. Dass der krystallisirte Traubenzucker $C^6 H^{12} O^6 + \dot{H}$ ist und durch Erhitzung bis zu + 140° in $C^6 H^{12} O^6$ verwandelt wird. Vielleicht sind dies 2 Atome. Dass der Traubenzucker durch gelinde Erhitzung und auch ohne diese durch Übersättigung mit Basen in einen, im isolirten Zustande noch nicht dargestellten Körper = $C^8 H^{14} O^7$ verwandelt wird, dessen Entstehung aus $C^8 H^{16} O^8$, was das Hydrat dieser Verbindung sein würde, leicht daraus einzusehen ist, dass die relative Anzahl von einfachen Atomen in $C^6 H^{12} O^6$ dieselbe ist, so dass der Übergang des Traubenzuckers in diesen neuen Körper nur in der Subtraction von gleichen Äquivalenten Wasserstoff und Sauerstoff besteht, die sich zu Wasser vereinigen; wobei dann aus 4 Atomen wassserhaltigen Traubenzuckers 3 Atome $C^8 H^{14} O^7$ und 4 Atome Wasser entstehen.

Dass der Traubenzucker durch weitere Subtraction von Bestandtheilen unter anhaltendem Einfluss von Alkalien bei gewöhnlicher Lufttemperatur oder schneller beim Erhitzen in eine Säure verwandelt wird, die 8 Atome Kohlenstoff enthält, verbunden mit 10 bis 12 Atomen Wasserstoff und 5 bis 6 Atomen Sauerstoff, was neuen Versuchen zu ermitteln vorbehalten ist, und dass bei lange fortgesetzter Einwirkung von Alkali in der Siedhitze diese Säure auf's Neue verändert wird in Japonsäure oder in eine damit verwandte humusartige Säure.

3. Dass Schwefelsäure aus geschmolzenem Traubenzucker 1 Atom Wasser abscheidet und ihn in Rohrzucker verwandelt, von dem 4 Atome sich mit 1 Atom Schwefelsäure verbinden und

damit eine in Wasser lösliche Säure bilden, die mit Basen verbindbar ist und mit Baryt, Kalk, u. s. w. lösliche Verbindungen giebt, welche aber bei der geringsten Erwärmung in verdünntem Zustande aus dem Rohrzucker wieder Traubenzucker hervorbringt, wobei die Schwefelsäure frei wird und der Traubenzucker, nach Ausfällung der Säure mit kohlensaurem Baryt, krystallisirt erhalten wird.

Vielleicht bin ich in meiner Darstellung der Verhandlungen über den Zucker etwas zu ausführlich gewesen, aber ich halte es für höchst wichtig, mit den vegetabilischen Oxyden, welche die allgemeinsten und fast in allen Pflanzen vorkommenden nähern Bestandtheile des Pflanzenreichs ausmachen, zeitig ins Reine zu kommen.

Gummi. Mulder*) hat mehrere Arten von Gummi analysirt und gefunden, dass bei + 130° getrocknetes Gummi, so wie Gummi in Verbindung mit Bleioxyd dieselbe Zusammensetzung wie Zucker und Stärke haben. Mulders Zahlen sind folgende:

	Gummi arab.	G. Senegal	G. Javanio.	Bleioxyd-G.	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	45,10	44,92	45,22	44,98	6	44,92
Wasserstoff	6,10	6,09	6,09	6,00	10	6,11
Sauerstoff	48,80	48,99	48,69	49,02	5	48,97.

Das Bleioxyd-Gummi, so wie es durch Eintropfen der Gummi-Auflösung in überschüssigen Bleiessig erhalten wird, besteht nach dem Trocknen bei + 180° aus 62,73 Gummi und 37,27 Bleioxyd = $\dot{P}b + 2C^{6}H^{10}O^{5}$. Ein anderes Bleioxyd-Gummi, erhalten durch Eintropfen des Blei-

*) Natuur- en Scheikundig Archief 1838. No. 1. p. 167; auch Bullet. des Sc. Ph. et Nat. I. p. 132.

essigs in überschüssige Gummiauflösung, bestand aus 69,75 Gummi und 30,25 Bleioxyd = $\dot{P}b + 3C^6H^{10}O^5$. Aus allen Analysen, die wir vorher von bei + 100° getrocknetem Gummi hatten und welche die Formel $C^{12}H^{22}O^{11} = \dot{H} + 2C^6H^{10}O^5$ geben, wird leicht eingesehen, dass das Gummi, gleichwie der Rohrzucker, auf 2 Atome Gummi 1 Atom Wasser enthält, das es bei + 130° verliert.

In der Widerlegung, welche Dumas von meinen Ansichten von den Metamorphosen der pflanzensauren Salze durch Erhitzung, sowie auch von der Zusammensetzung des Zuckers, des Gummis und der Stärke zu machen versuchte, hob er als Gegenbeweis, neben den vorher erwähnten Verbindungen des Zuckers und der Stärke mit Bleioxyd, welche nach dem Erhitzen bis zu + 170° auf 2 Atome Bleioxyd $C^{12}H^{18}O^9$ enthalten, auch die Angabe hervor, dass Peligot ein Gummi-Bleioxyd hervorgebracht habe, welches nach dem Erhitzen eine gleiche Zusammensetzung hätte *).

Dies hat eine Prüfung von Mulder veranlasst. Derselbe hat gezeigt, dass dieses, wenn es richtig angegeben ist (denn Peligot hat es, soviel ich weiss, nicht selbst mitgetheilt), auf einer ähnlichen Zersetzung des Gummi's beruht, wie bei den beiden vorhergehenden. Das Gummi fängt schon bei + 135° an sich zu färben, bei + 140° ist es gelb, bei + 160° riecht es stark brenzlich und bei + 170° bis + 180° ist es sehr verändert, es riecht dann brenzlich und ist braun gefärbt.

---

*) Comptes Rend. 1838. I. Sem. p. 701.

Pflanzenzellen und Holz.

Ich führte im Jahresbericht 1837, S. 191, an, dass Hartig gezeigt habe, dass man aus Sägespänen bis zu 20 Procent von einem Körper ausziehen könne, der in Betreff seiner Eigenschaften mit der Stärke übereinstimmt. Schleiden*) hat gezeigt, dass die Zellen aus dem Mark der Pflanzen und die zellulösen Theile die Eigenschaften des mit der Stärke isomerischen Pflanzenschleims besitzen. Sie werden durch Jod nicht blau gefärbt; aber dies findet statt nach dem Kochen mit Kalihydrat oder nach rascher Behandlung mit Schwefelsäure, die mit $\frac{1}{8}$ Wasser verdünnt ist, wenn dann die Flüssigkeit abgegossen und Wasser mit ein wenig Jod zugesetzt wird. Baumwolle und Sägespäne (Lignin) setzen, mit einer solchen Schwefelsäure durchfeuchtet und nach $\frac{1}{2}$ Minute mit Jodtinctur durchrührt und darauf mit Wasser verdünnt, Jodstärke mit ihrer gewöhnlichen blauen Farbe ab. Hier ist also eine offenbare Katalyse. Das Lignin besteht aus $C^6 H^8 O^4$; durch Hinzufügung von 1 Atom Wasser wird die Formel der Stärke, $C^6 H^{10} O^5$, erhalten. Es würde von grossem ökonomischen Werth sein, diese Metamorphose bewerkstelligen zu können, welche ausserdem durch Braconnot's Versuche bekannt war, welcher zeigte, dass noch weitere katalytische Producte aus Lignin erhalten werden können, nämlich Dextrin und Stärkezucker.

Payen**) hat denselben Gegenstand behandelt und glaubt, das Holz oder das Lignin mittelst Alkali und Säuren in 2 verschiedene Bestand-

*) Poggendorff's Ann. XLIII. pag. 391.

**) Comptes Rend. 1838. 2. Sem. p. 1052 und 1125.

theile zerlegt zu haben, weil das, was nach der Behandlung mit einer grossen Menge concentrirter Salpetersäure oder kaustischen Natrons übrig bleibt, eine Zusammensetzung hatte, die nicht mehr die des Lignins war, sondern am nächsten der der Stärke kam. Er betrachtete demzufolge das Lignin, sowie wir es bisher gekannt haben, zusammengesetzt aus einem Bestandtheil, welchen die Säure oder das Alkali auflöst, und einem anderen, welcher ungelöst bleibt und beinahe die Zusammensetzung der Stärke hat. Dieser Körper war nun seiner Meinung nach das Zellgewebe welches er aus dem Mark verschiedener Pflanzen isolirte und analysirte, wobei er dieselbe procentische Zusammensetzung fand, wie bei der Stärke, was bereits schon vor ihm Schleiden gezeigt hatte. So weit Payen's Angaben nun beurtheilt werden können, so hat seine Angabe über das Holz ihren Grund in einem Irrthum, dass er nämlich die Metamorphose des Lignins durch den Einfluss von Reagentien nicht ahnte und das Product der Katalyse wegen der Ähnlichkeit in der Zusammensetzung für identisch hielt mit der Materie des Zellgewebes. Dies ist ein neuer Beweis, wie wichtig es für den Fortgang der organischen Chemie ist, die Aufmerksamkeit auf Metamorphosen zu richten.

Suberin.

Casaseca *) hat ein Product beschrieben, welches entsteht, wenn Kork oder Suberin der Einwirkung von Chlorjod ausgesetzt wird. Der Kork wird davon aufgelöst, es entwickelt sich Salzsäure und das Ganze wird in eine extractähn-

*) Journ. de Pharm. XXIV. pag. 620.

liche Masse verwandelt, aus welcher kochen
Wasser viel Chlor und Jod auszieht, und ei
elastischen, zähen, schwarzbraunen Körper a
scheidet, der nach völligem Auskochen von Alle
was er von Jod und Chlor an das Wasser ab
ben kann, eine klebende Masse bildet, aus
man Stangen formiren kann, die dann wie
kritz aussehen. Es scheint ein Product der Me
morphose des Suberins zu sein, verbunden
wohl mit Chlor als auch mit Jod. Er ist un
lich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether
Alkali. Er liefert bei der trocknen Destillati
neben anderen gewöhnlichen Producten, Salzsä
und Jod. Casaseca hat damit eine Menge w
nig aufklärender Versuche angestellt.

Pflanzeneiweiss und Synaptas.

Edw. Simon *) hat verschiedene Arten v
Pflanzeneiweiss untersucht in Betreff ihres Ver
gens, das Amygdalin in Bittermandelöl zu verwa
deln. Das Eiweiss wurde auf folgende Weise dar
stellt: 1 Theil zerstossene Samen wurden mit 8 T
Wasser zu einer Emulsion gemacht, diese d
Alkohol coagulirt, das Coagulum getrocknet,
Pulver gerieben, mit Aether von fettem Oel b
freit und zuletzt mit Alkohol ausgewaschen. U
diesen wurde Amygdalin am vollständigsten u
kräftigsten in Bittermandelöl verwandelt durch
Eiweiss aus bittern Mandeln und fast in dems
ben Grade durch das aus süssen Mandeln, dara
folgte in der Wirksamkeit das aus Mohnsame
welches jedoch erst nach ein Paar Tagen den G
ruch nach Bittermandelöl gab, noch langsame
aber unverkennbar geschah dies durch das Eiwei

*) Poggendorff's Annal. XLIII. pag. 404.

aus Hanfsamen, so wie durch das aus schwarzem und weissem Senf.

Robiquet*) hat eine andere Art angegeben, das auf diese Weise wirksame Eiweiss aus süssen Mandeln darzustellen; er hat ihm den Namen Synaptase (von Συναπτω, ich vereinige) gegeben, ein Name, der nicht gut gewählt ist, da die Bildung des Bittermandelöls auf der Scheidung der Bestandtheile des Amygdalins in andere Verbindungen beruht. Die Bereitung ist folgende: Durch Auspressen von fettem Öl befreite Masse von süssen Mandeln wird mit ihrem doppelten Gewicht Wassers angerührt, damit 2 Stunden lang macerirt und ausgepresst. Man mischt dann Essigsäure hinzu, die das Eiweiss ausfällt (aber dies besitzt nicht die Eigenschaft, durch Essigsäure gefällt zu werden), filtrirt, fällt mit Bleiessig, der das Gummi abscheidet, filtrirt wieder, behandelt die Lösung mit Schwefelwasserstoff, von dem ein Überschuss mit der Luftpumpe weggenommen wird, filtrirt das Schwefelblei ab und fällt die Flüssigkeit mit Alkohol, welcher darauf den Zucker aufgelöst enthält. Das gefällte Synaptas wird mit Alkohol gewaschen und im luftleeren Raum getrocknet. Das Synaptas hat folgende Eigenschaften: Es ist leichtlöslich in kaltem Wasser und fast unlöslich in Alkohol; die Lösung in Wasser wird bei + 60° coagulirt und durch Gerbsäure, aber nicht durch Säuren und essigsaures Bleioxyd, gefällt. Es wirkt sehr kräftig auf Amygdalin, welches dadurch in Bittermandelöl verwandelt wird, aber es verwandelt

*) Journ. de Pharm. XXIV. pag. 326.

nicht die Stärke in Dextrin oder Zucker. Seine Auflösung fängt bald an zu faulen, sie trübt sich dann, wird stinkend, und am Ende setzen sich daraus weisse Flocken in Menge ab. Bei der trocknen Destillation liefert es, ausser anderen Producten, ein saures Wasser, welches ein wenig mit der Säure verbundenes Ammoniak enthält. Diese Angaben verdienen eine genauere Prüfung. Ist es richtig beobachtet, dass das mit Alkohol ausgefällte und getrocknete Synaptas sich leicht wieder in Wasser löst und dass es in dieser Lösung nicht durch Mineralsäuren oder Bleiessig, die Eiweiss vollkommen ausfällen, gefällt wird, so ist das Synaptas bestimmt ein anderer Körper als Eiweiss, ungeachtet der Ähnlichkeit, bei + 60° coagulirt zu werden.

Fette Öle. Pelouze *) und Boudet haben eine allgemeine Übersicht von Versuchen mitgetheilt, die sie mit verschiedenen Arten von vegetabilischen fetten Ölen angestellt haben. Sie haben die von Laurent im vorigen Jahresberichte S. 304, gemachte Angabe bestätigt, dass Elain und Ölsäure aus trocknenden Ölen, z. B. aus Leinöl, Wallnussöl, Hanföl, Mohnöl und flüssigem Cacaoöl nicht identisch sind mit dem Elain und der Ölsäure aus nicht trocknenden Ölen und aus thierischem Fett. Das Margarin ist in beiden Arten identisch. Die trocknenden Öle, z. B. Leinöl und Wallnussöl, enthalten sehr wenig davon.

Die beiden Elainarten sind darin verschieden, dass die eine Art trocknend ist, weniger Wasserstoff enthält und durch rauchende Salpetersäure

*) Annal. de Ch. et de Phys. LXIX. pag. 43.

nicht in Elaidin verwandelt wird, während dagegen die andere Art nicht trocknet, mehr Wasserstoff enthält und Elaidin giebt. Die Ölsäure von trocknendem Elain hat nicht die Zusammensetzung der des anderen und giebt keine Elaidinsäure mit rauchender Salpetersäure.

Oleum illipé, von Bassia latifolia, enthält Elain, verbunden mit vielem Stearin, welches mit Leichtigkeit rein erhalten werden kann. Das Cacaoöl enthält ebenfalls Stearin, verbunden mit Elain.

Das feste Fett aus *Cocosöl* ist weder Stearin noch Margarin, sondern Elaidin, dieselbe Fettart, welche bereits als künstliches Product der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf nicht trocknendes Elain bekannt gewesen ist.

Das feste Fett von *Palmöl* ist Margarin, und dieses lässt sich besonders leicht vollkommen rein und bei + 50° schmelzbar daraus darstellen, wenn man das Palmöl zuerst durch Pressen bei + 20 bis 25° von Elain befreit, darauf mit kochendem Alkohol Margarinsäure und Ölsäure daraus auszieht und den Rückstand mehrere Male nach einander mit kleinen Mengen Äthers behandelt, der Elain auflöst. Das, was nun zurückgeblieben ist, schiesst aus einer im Kochen gemachten Auflösung beim Erkalten an. Es giebt bei der Verseifung nur Margarinsäure, die bei + 60° schmilzt, aber keine Spur von Ölsäure. Das Palmöl zeigt ausserdem noch eine andere Eigenthümlichkeit. Margarinsäure, Ölsäure und Glycerin entwickeln sich darin in kleiner Menge allmälig von selbst, ohne dass eine Base dabei einwirkt. In dem frischeren Öl, welches bei + 27° schmilzt, fand sich bei ihren Versuchen $\frac{1}{3}$ von seinem Gewicht an fetten

Säuren, in einem älteren, dessen Schmelzpunkt + 31° war, fand sich die Hälfte des Fetts in Glycerin und fette Säuren zersetzt, und in einem anderen, dessen Schmelzpunkt + 36° war, waren $\frac{4}{5}$ auf diese Weise in Glycerin und Säuren geschieden. Das Glycerin kann durch Schütteln mit heissem Wasser ausgezogen werden, wobei es sich darin auflöst; aus frischem Öl kann es jedoch in viel grösserer Menge erhalten werden, als aus altem, indem es sich darin mit der Zeit zersetzt und dabei Veranlassung zur Bildung einer anderen fetten Säure zu geben scheint, zu der nämlich, welche bei der trocknen Destillation von Talg erhalten wird und die in manchen ihrer Verhältnisse der Benzoësäure gleicht, und welche in Frankreich Acide sebacique genannt wird. Die Ursache des freiwilligen und mit der Verseifung identischen Processes, dem das Palmöl mit der Zeit unterworfen ist, liegt ihrer Meinung nach in dem katalytischen Einfluss irgend eines in dem Palmöl enthaltenen fremden Körpers, dessen Isolirung ihnen jedoch noch nicht geglückt ist.

Das feste Fett, welches sich aus verschiedenen Ölen absetzt, hat gewöhnlich einen verschiedenen Schmelzpunkt. Man hat dieses dadurch erklärt, dass das Elain ungleich vollkommen daraus abgeschieden sei. Aber Pelouze und Boudet haben gefunden, dass es von festen Verbindungen zwischen Margarin oder Stearin und Elain in bestimmten Verhältnissen ausgemacht wird. Das, was sich aus Baumöl absetzt, besteht aus Margarin und Elain, und schmilzt bei + 20°, während dagegen das feste Fett aus Cacaoöl aus Stearin und Elain besteht. Der Beweis dafür ist aus dem

Umstände hergeleitet, dass sowohl reines Stearin als auch reines Margarin und zwar jedes für sich nichts anderes geben, als Talgsäure oder Margarinsäure, während hier das eine Margarinsäure und Ölsäure, und das andere Stearinsäure und Ölsäure liefert, und dass diese Säuren denselben Schmelzpunkt haben, wie Gemische der reinen Säuren in gleicher Proportion. Daraus kann dann die relative Quantität von Elain und Margarin oder Stearin berechnet werden.

Margarin und Stearin geben keine Spur von Elaidin mit rauchender Salpetersäure. Sind sie auf diese Weise mit Elain verbunden, so verwandelt sich dieses in Elaidin, und das neue Product hat denselben Schmelzpunkt, wie ein in gleicher Proportion gemachtes Gemisch von Margarin oder Stearin mit Elaidin. Durch den Verseifungs-Process entsteht daraus ein Gemisch von den beiden Säuren, die leicht durch ihre ungleiche Leichtlöslichkeit in Alkohol und durch vorsichtige Beachtung ihrer ungleichen Krystallisation daraus geschieden werden können.

Das Elaidin, behandelt mit einem grossen Überschuss von rauchender Salpetersäure, giebt nicht mehr Elaidinsäure, sondern einen flüssigen ölartigen Körper, der Stickstoff enthält. Säuren ziehen daraus kein Ammoniak aus; aber durch Behandlung mit kaustischem Alkali entwickelt sich Ammoniak daraus, indem dabei der Körper in eine mit dem Alkali verbindbare Säure metamorphosirt wird.

Hoffentlich habe ich Gelegenheit, in dem nächsten Jahresberichte der Versuche und Analysen zu erwähnen, auf welche diese allgemeinen Resultate gegründet sind.

Cocin und Cocinsäure.

Brandes *) hat ebenfalls das Cocosöl untersucht und gefunden, dass das feste Fett darin nicht Stearin oder Margarin ist, aber er hat es nicht für Elaidin erkannt, sondern hat ihm den Namen *Cocin* gegeben. Aus seiner Beschreibung der Eigenschaften erkennt man jedoch Elaidin, mit geringen Verschiedenheiten von den im Jahresb. 1834 S. 286 angegebenen Eigenschaften, die vielleicht einer unvollkommenen Reinheit zugeschrieben werden können, entweder des dort beschriebenen künstlichen oder des hier behandelten natürlichen. Die durch Verseifung daraus hervorgebrachte Säure nennt er *Cocinsäure*. Die von Liebig mit dieser Säure, so wie sie in ihrem Barytsalz enthalten ist, angestellte Analyse stimmt mit der von Laurent im letzten Jahresberichte S. 302, angeführten Analyse der krystallisirten Elaidinsäure auf folgende Weise überein:

	Laurent	Liebig
Kohlenstoff . .	76,50	76,40
Wasserstoff . .	12,17	12,27
Sauerstoff . . .	11,33	11,33.

Es ist also klar, dass das Barytsalz das Wasseratom der krystallisirten Säure zurückgehalten hat. Dagegen weichen Brandes's eigne Analysen der krystallisirten Cocinsäure höchst bedeutend von denen von Laurent ab.

Brandes hat auch das Cocin analysirt, aber mit Abweichungen in dem Kohlenstoffgehalt im Maximum und Minimum von 68,35 bis 71,85 Procent Kohlenstoff. Ich halte es also für überflüssig, die detaillirten Resultate dieser Analysen,

*) Archiv der Pharmac. XV. p. 115 und daraus im Pharm. Centralblatt 1838 p. 752.

so wie die davon hergeleitete Berechnung anzuführen.

Er hat ferner die Eigenschaften mehrerer elaïdinsauren Salze untersucht, in welchen Beziehung ich auf seine Abhandlung verweisen muss.

Wachs.

Hess*) hat das Wachs analysirt. Er ist zu Resultaten gekommen, die von Marchand**) und von van der Vliet***) bestätigt worden sind, und welche die Lehre von der Zusammensetzung des Wachses auf einen hohen Grad von Einfachheit zu reduciren scheinen. Hess hatte gefunden, dass, wenn Stärke aus Roggenmehl zur Bereitung der Zuckersäure mit Salpetersäure angewandt wird, man stets eine Portion Fett auf der Oberfläche der Flüssigkeit findet, welches nach dem Erkalten dem Wachs gleicht. Hess hielt es für Wachs, was sich mit der Stärke aus dem Roggen gefällt habe. Er analysirte es und fand es zusammengesetzt aus:

Kohlenstoff	. . .	73,67
Wasserstoff	. . .	12,14
Sauerstoff	. . .	14,19.

Hess bereitete nun von frischem Wachs, aus einem eben herausgenommenen Wachskuchen, Myricin, d. h. den Bestandtheil des Wachses, welcher in Alkohol höchst schwerlöslich ist. Dieses wurde analysirt und auf folgende Weise zusammengesetzt gefunden, wobei ich Marchand's und van der Vliet's Analysen hinzufüge:

	Hess		Marchand		v. d. Vliet		Atome	Berechn.
Kohlenstoff	81,52	81,44	81,18	81,50	81,57	81,62	20	81,38
Wasserstoff	13,23	13,37	13,32	13,32	13,57	13,52	40	13,28
Sauerstoff .	5,25	5,19	5,20	5,18	4,86	4,86	1	5,34.

*) Journ. für pract. Chemie XIII. p. 411.

**) Daselbst pag. 418.

***) Bulletin des Sc. Ph. et Nat. en Neerlande I. p. 134.

Gelbes Wachs, durch Waschen mit Äther vom Farbstoff befreit und analysirt, gab dasselbe Resultat, und das, was der Äther davon gelöst hatte, besass nach der Abscheidung aus dem Äther und Abscheidung des Gelben, eine gleiche Zusammensetzung. Daraus schliesst Hess, dass das Wachs ein ungemischter Körper sei, zufälligerweise verunreinigt durch Farbstoff und einen höheren Oxydationsgrad desselben Radicals (20 C + 40 H), der gerade das bei der Bereitung der Zuckersäure erhaltene Wachs sei, dessen Zusammensetzung ist auf folgende Weise berechnet:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	73,67	20	73,55
Wasserstoff . .	12,14	40	12,00
Sauerstoff . .	14,19	3	14,45.

Dieses Wachs ist das von Oppermann analysirte brasilianische Wachs C = 72,77, H = 12,03 und O = 15,20, und wird von Hess Cerainsäure genannt; aber er hat nicht angegeben, aus welchem Grunde er es Säure nennt. Van der Vliet analysirte weisses Wachs und fand darin:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	80,157	15	79,98
Wasserstoff . .	13,091	30	13,05
Sauerstoff . . .	6,752	1	6,97.

$= C^{15}H^{30}O$, was auch $5C^{20}H^{40}O + C^{20}H^{40}O^{5}$ giebt. Hess betrachtet das weisse Wachs als mit dem höheren Oxydationsgrade vermischt und hat es deshalb nicht analysirt.

Marchand stellt folgende Vergleichung auf:

Ozokerit (das Radical des Wachses) . $C^{20}H^{40}$

Bienenwachs . . . . $C^{20}H^{40} + O$

Brasilianisches Wachs (Cerosinsäure): $C^{20}H^{40} + 3O$
Japanisches Wachs*) . . . . $2C^{20}H^{40} + 9O$.

Diese Zusammenstellung ist von grossem Interesse und scheint die Frage über die Natur des Wachses zu einem hohen Grad von Einfachheit zu bringen. Inzwischen ist es nicht genug zu analysiren und zu rechnen; dies kann allerdings schöne Theorien geben, aber sie werden oft nicht ganz richtig.

Erinnern wir uns, dass das Wachs nicht ein rein vegetabilisches Product ist, sondern dass es durch die Organe der Bienen gegangen ist, bevor es von dem Insect zum Bau der Zellen verwandt wurde; dass ein anderes Fett thierischen Ursprungs, Sperma ceti, bei der Behandlung mit Alkali verseift wird, mit Zurücklassung eines nicht verseifbaren Bestandtheils, der die Basis für die Säuren war, welche das Alkali aufgenommen hat, und dass zufolge zuverlässiger Versuche die Verseifung partiell auch bei dem Wachse stattfindet, wobei dieses einen nicht verseifbaren Körper zurücklässt, der nach Ettling's Analyse eine andere Zusammensetzung hat, allerdings nicht sehr verschieden von der des Wachses nach den angeführten Analysen, nämlich $C^{18}H^{38}O$, der aber, wenn man der Genauigkeit des Resultats trauen darf, von $C^{20}H^{40}$ doch um 2 Atome Kohlenstoff und 2 Atome Wasserstoff abweicht, so ist es wohl wahrscheinlich, dass das Wachs eine Verbindung oder ein Gemisch von einem nicht verseifbaren Körper mit einem anderen sein kann, der aus einer fetten Säure

*) Dieses Wachs besteht nach Oppermann's Analyse aus C = 70,97; H = 12,07; O = 16,96.

besteht, die mit einem organischen Oxyd verbund
ist, und die also durch Alkali verseift werden kan
Boudet und Boisenot haben gezeigt, dass a
diese Weise eine fette Säure gebildet wird, welc
sie für Margarinsäure gehalten haben. Nach d
Base, mit der sie in dem Wachse verbunden ist, ve
gassen sie zu forschen. Nachdem Dumas un
Peligot die Zusammensetzung des Verseifbar
im Sperma ceti ausgemittelt haben, worin d
nicht verseifbare Fett, das Äthal, gerade die Ba
ist, veranlasste ich L. Svanberg zu einer Unte
suchung des Wachses von diesem Gesichtspunkt
aus, die zwar noch nicht ganz vollendet ist, durc
welche aber ausser allem Zweifel gesetzt wurd
dass das Wachs einen verseifbaren Bestandtheil en
hält, und dass die Basis, welche dabei abgeschiede
wird, nicht Glycerin ist, sondern ein andere
Körper, welchen zu isoliren Svanberg auc
glückte. Durch die angeführten Analysen könne
wir unsere Kenntniss von der Zusammensetzun
des Wachses also noch nicht als vollständig be
trachten.

Flüchtige Öle. Zusammensetzung einiger derselben.

Kane*) hat Analysen einiger flüchtigen Oel
mitgetheilt, wobei er eine grössere Arbeit übe
diese Klasse von Körpern beabsichtigte, die abe
nicht vollendet worden ist. Die Öle wurden s
viel es möglich war durch Umdestillirung un
durch Aufsuchen eines bestimmten Kochpunkte
gereinigt. Er führt an, dass der Kochpunkt de
flüchtigen Öle selten richtig constant erhalten wer
den kann, sondern oft um einige Grade variire
Wenn das Öl bei einer Temperatur zu koche

*) Journ. für pract. Chemie, XV. pag. 155.

anfängt, so steigt diese allmälig 5 bis 6 Grade. Lässt man es dann abkühlen und erhitzt es wieder, so fängt das Kochen bei dem niedrigeren Kochpunkt an und erhöht sich dann allmälig. Sehr oft färbt sich dabei der Rückstand in der Retorte, was eine anfangende Zersetzung andeutet. Alle Proben wurden mit vieler Sorgfalt über Chlorcalcium mehrere Male wiederholt getrocknet.

3. *Rosmarinöl.* Specif. Gewicht = 0,8854 bis 0,8875. Kochpunkt + 167° bis + 170°. Zusammensetzung:

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff	83,49	83,31	45	83,63
Wasserstoff	11,66	11,66	76	11,54
Sauerstoff	4,85	5,03	2	4,83

$= 9C^5H^8 + 2\dot{H}$. C^5H^8 ist das Verhältniss, nach welchem Kohlenstoff und Wasserstoff in dem Terpenthinöl enthalten sind. Mit der Annahme von 2 Atomen Wasser in der Formel sollte nur gezeigt werden, in welcher Beziehung die Zusammensetzung dieses Öls zu der des Therpenthinöls steht. Wird Rosmarinöl mit Schwefelsäure geschüttelt, so wird die Säure schwarz, aber dabei bildet sich eine Verbindung der Schwefelsäure mit einem organischen Körper, die von freier Schwefelsäure durch kohlensauren Kalk oder Baryt abgeschieden werden kann. Wird das Gemisch destillirt, so geht ein flüchtiges Öl über, welches aromatisch und etwas lauchartig riecht, ein specif. Gewicht von 0,8678 besitzt und bei + 173°,33 kocht. Es hat die procentische Zusammensetzung des Terpenthinöls. Die Schwefelsäure hat also die 4 Atome Wasserstoff und 2 Atome Sauerstoff weggenommen, welche in der Formel als Wasser bezeichnet wurden.

Öl aus Origanum vulgare, mehrere Male umdestillirt, wird am Ende von 0,8673 specif. Gewicht und von ziemlich constantem Kochpunkte bei + 167° erhalten. Zusammensetzung:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	86,33	50	86,48
Wasserstoff	11,44	80	11,27
Sauerstoff	2,48	1	2,25

$= 10C^5H^8 + O$. Das Öl mit einer Einmischung von Stearopten gab $C = 84,48$, $H = 10,80$, $O = 4,72$. Das Steraopten enthält also mehr Sauerstoff als das Eläopten.

Pfeffermünzöl, durch wiederholte Umdestillirungen von Stearopten befreit, hatte 0,8993 specif. Gewicht und kochte zwischen + 188° und + 193°,5. Zusammensetzung:

	Gefunden			Atome	Berechnet
Kohlenstoff	77,29	78,06	77,84	21	78,14
Wasserstoff	12,11	12,32	12,01	40	12,12
Sauerstoff	10,60	9,62	10,18	2	9,74

$= C^{21}H^{40}O^2$.

Dies weicht von Blanchet's und Sell's Resultat ab, welche die Formel zu $C^{15}H^{20}O$ berechneten. Kane vermuthet, dass das von ihnen untersuchte Öl Terpenthinöl enthalten habe, womit dieses Öl oft verfälscht wird.

Das *Stearopten des Pfeffermünzöls* ist von Walter*) analysirt worden. Er fand dafür vollkommen dieselbe Formel, wie vor ihm Blanchet und Sell, so wie auch Dumas, nämlich $C^{20}H^{40}O^2$. Ein einziges Atom Kohlenstoff unterscheidet also diese Öle von einander. Das specif. Gewicht die-

*) Journ. für pract. Chemie XIV. pag. 103.

ses Stearoptens in Gasform nach Walter = 5,62. Wenn 10 Vol. Kohlenstoff, 20 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff sich zu 2 Vol. verdichten, so wiegt es nach der Rechnung 5,453.

Walter destillirte dieses Stearopten mit wasserfreier Phosphorsäure, die er dem geschmolzenen Öl zusetzte, so lange sich das Gemisch bei neuem Zusatz erhitzte, und rectificirte es über eine neue Portion Säure, wobei ein farbloses und durchsichtiges Öl erhalten wurde, das bei + 163° kochte. Zusammensetzung:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	87,33	20	87,18
Wasserstoff . .	12,85	36	12,82,

$= C^{20}H^{36}$. Er nennt es Menthén. Specif. Gewicht in Gasform = 4,93 bis 4,94. Wenn 10 Vol. Kohlenstoff und 18 Vol. Wasserstoff sich zu 2 Vol. verdichtet haben, so wiegt es 4,833.

Wir kommen nun wieder zu Kane's Versuchen:

Öl aus Mentha Pulegium. Specif. Gewicht nach der Rectification = 0,9255. Kochpunkt zwischen + 182° und + 188°. Zusammensetzung:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	79,6	10	79,30
Wasserstoff . .	10,9	16	10,35
Sauerstoff . .	10,1	1	10,35,

$= 2C^{5}H^{8} + O$. Der Unterschied in dem Wasserstoffgehalt nach dem Versuch und der Rechnung ist gar zu gross. Bei einem anderen Versuch wurden 10,8 Wasserstoff erhalten. Die Formel ist also wahrscheinlich nicht richtig.

Öl aus Mentha viridis hatte rectificirt ein spe-

cif. Gewicht von 0,876 und den Kochpunkt ziemlich constant bei + 150°. Zusammensetzung:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	85,44	35	85,67
Wasserstoff . .	11,19	56	11,55
Sauerstoff . .	3,37	1	3,18,

$= 7\ C^5 H^8 + O$.

Lavendelöl gehört wegen seines grossen Gehalts an Stearopten zu den Ölen, die am schwierigsten rein darzustellen sind. Eine fractionirte Destillation liefert das Destillat von variirendem specif. Gewicht, Kochpunkt und Zusammensetzung. Eine Probe von 0,8745 specif. Gewicht und + 185° Kochpunkt wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	75,77	15	75,5
Wasserstoff . .	11,73	28	11,5
Sauerstoff . .	12,50	2	13,0,

was nahe mit de Saussure's Analyse übereinstimmt, welche die Formel zu $3 C^5 H^8 + 2\dot{H}$ gab.

Lavendelöl, Rosmarinöl und Terpenthinöl geben mit Schwefelsäure eigne Säuren. Ob diese von allen dieselbe Säure ist, oder ob sie verschiedene Säuren geben, ist nicht ausgemittelt. Die Säure des Terpenthinöls ist in Betreff ihrer Zusammensetzung durch die Analyse des Kalksalzes bestimmt worden, welches aus $\dot{C}a\,\dddot{S}\,C^{20} H^{32}$ zusammengesetzt gefunden wurde.

Terpenthinölhydrat.

Hertz *) hat eine Methode zur Hervorbringung des krystallinischen Körpers angegeben, welcher Terpenthinölhydrat genannt worden ist. Man lei-

*) Poggendorff's Ann. XLIV. p. 190.

tet Salzsäuregas in Terpenthinöl, bis das salzsaure Terpenthinöl auszukrystallisiren anfängt, kühlt das Gemisch stark ab, lässt es dann so 12 Stunden lang stehen und giesst darauf das Liquidum von dem Angeschossenen ab. Das Flüssige wird in eine Flasche zusammen mit Wasser gegossen und bei Seite gesetzt. Nach einiger Zeit ist die Oberfläche der Flüssigkeit und die innnere Seite der Flasche mit Krystallen bekleidet, die zuweilen gelblich und zuweilen farblos sind; durch Krystallisirung aus Alkohol werden sie farblos erhalten. Sie bilden schiefe vierseitige und vierseitig zugespitzte Prismen und bestehen nach Mitscherlich's Analyse aus $C^{10}H^{22}O^{3}$, d. h. sie haben die schon früher bekannte Zusammensetzung.

Nelkenöl.

Ich führte im Jahresberichte 1835 S. 293 und 295 die sehr verschiedenen analytischen Versuche über das elektronegative Nelkenöl von Dumas und Ettling an. Dumas hatte nur ein Öl gefunden, zusammengesetzt nach der Formel $C^{20}H^{26}O^{5}$. Ettling hatte 2 Öle gefunden, die durch Alkali geschieden werden konnten, von denen das eine, welches sich nicht mit dem Alkali verbindet, aus $C^{10}H^{16}$ bestand oder nach der für Terpenthinöl, Cedroöl und mehrere andere Öle gemeinschaftlichen Formel zusammengesetzt war, und das andere, welches Ettling Nelkensäure nannte, nach der Formel $C^{24}H^{30}O^{5}$ zusammengesetzt war. Dumas hat sich erst jetzt darüber erklärt*). Die Ursache, dass er nicht mehr als ein Öl gefunden hatte, war, dass die Nelken, aus denen das Öl abdestillirt wurde, vorher mit Weingeist behandelt

*) Annal. der Pharmac. XXVII. pag. 151.

worden waren, um Caryophyllin daraus auszuziehen, so dass sie bei der Destillation nur das saure Öl lieferten. Dabei ist es jedoch unbegreiflich, dass der Weingeist nicht auch dieses ausgezogen hatte, weil es darin löslicher ist, als das sauerstofffreie Öl. Er führt nun eine neue Analyse des nelkensauren Kali's an $= \dot{K} + 2C^{20} H^{24} O^{5}$, aber er hat 1 Procent Kohlenstoff zu wenig und 0,4 Procent Wasserstoff zu viel erhalten, als dieser Formel entspricht. Die Nelkensäure selbst gab bei der Analyse:

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	70,0	69,97	20	70,1
Wasserstoff . .	7,1	7,23	24	6,8
Sauerstoff . . .	22,9	22,80	5	23,1.

Bei 2 Versuchen fand er das specif. Gewicht der Nelkensäure in Gasform = 6,4. Nach der Formel muss es 6,07 wiegen.

Liebig hat in seinem Laboratorium diese Säure wiederum von Böckmann*) analysiren lassen, welcher Ettling's Versuche bestätigt hat, so wohl in Rücksicht auf beide Öle als auch auf die Zusammensetzung der Nelkensäure, welche zusammengesetzt gefunden wurde aus:

	Böckmann	Ettling	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	72,696	72,633	24	72,75
Wasserstoff . .	7,434	7,437	30	7,42
Sauerstoff . . .	19,870	19,929	5	19,83.

Böckmann macht auf die Schwierigkeit aufmerksam, den ganzen Kohlenstoffgehalt zu verbrennen, was wahrscheinlich Dumas irre geführt hat. Nach Ettling's Formel muss das Gas ent-

*) Annal. der Pharmac. XXVII. pag. 155.

weder 6,92 oder 6,18 wiegen, bei der Annahme, dass die freie Säure $C^{24}H^{28}O^{5}+\dot{H}$ ist. Im ersten Falle wird vorausgesetzt, dass die Bestandtheile der Säure dasselbe Volum einnehmen, wie der darin enthaltene Sauerstoff, d. h. 4 Vol., und dass sie sich mit 2 Vol. Wasser verbunden habe zu 4 Vol. wasserhaltiger Säure. Im letzten Falle wird ein Bruch in der Verdichtung des Volums des Wassers vorausgesetzt, nämlich von 2 zu $\frac{1}{2}$ Vol. so dass 4 Vol. Säure und 2 Vol. Wasser sich zu $4\frac{1}{2}$ Vol. condensirt haben. Die Zusammensetzung der Nelkensäure ist also noch sub judice.

Zimmetöl.

Apjohn*) hat eine Verbindung des Zimmetöls mit Jod und Jodnatrium untersucht. Sie hatte sich in einem Arzeneimittel gebildet und wurde nachher absichtlich auf folgende Weise bereitet: 1 Gallon Zimmetwasser (destillirt aus 2 Pfund Rinde von Laurus cassia mit 2 Gallonen Wasser bis 1 Gallon übergegangen war) wurde bis zu 0° abgekühlt und mit 4 Unzen Jodkalium und 40 Gran Jod, zusammen aufgelöst in der kleinsten Menge Wassers, versetzt. Die Flüssigkeit wird trübe und giebt einen braunen Niederschlag, welcher innerhalb einer Minute krystallinisch wird, und eine Weile fortfährt sich zu vermehren. Die Flüssigkeit enthält dann nur noch den Überschuss von Jodkalium und wird von den Krystallen abgegossen. Die Krystalle werden gesammelt und ausgepresst. Hat das Gemisch eine höhere Temperatur als 0°, so fällt die Verbindung in braunen Flocken nieder, und in der Lösung bleibt viel davon zurück.

---

*) Journ. für pract. Chemie XV. pag. 168.

Die Krystalle sind haarfeine, vierseitige Pri
men mit vierseitiger Zuspitzung, besitzen ei
broncebraune Farbe und Metallglanz. Ihr G
schmack ist scharf, nach Jod und Zimmet.
lösen sich in Alkohol und Aether, und wer
daraus wieder krystallisirt erhalten. Wasser z
setzt sie, es zieht Jodkalium aus und fällt
jodhaltiges Zimmetöl. Bei + 22°,5 schmelzen
Krystalle zu einem dunklen Liquidum, wel
bei niedrigerer Temperatur wieder krystallin
erstarrt. Bei stärkerer Erhitzung sublimirt
während sich ein nach Zimmet riechender Da
entwickelt, worauf Jodkalium, durch Kohle
schwärzt, zurückbleibt. Metalle, auch Queck
ber vereinigen sich, wenn sie mit der Lösung
Krystalle in Alkohol oder dem Gemisch dersel
mit Wasser behandelt werden, mit dem Jod
das Öl wird abgeschieden. Auch Stärke sch
das Jod wegzunehmen und bläut sich damit. S
basen setzen auch das Öl in Freiheit und neh
das Jod nach den gewöhnlichen Gesetzen auf.
der Analyse wurde es bestehend gefunden aus

	Gefunden	Atome	Berechnet
Jodkalium . .	12,55	1	12,26
Jod	28,14	6	28,08
Zimmetöl . .	59,30	6	59,66

$= KJ + 3 (2C^{18}H^{16}O^{2} + J)$. Apjohn's Berech
nung ist gemacht nach Dumas's Analyse des Zi
metöls und nach dem Atomgewicht 1675,72.
kanntlich hat Mulder gezeigt, dass das Zimme
$= C^{20}H^{22}O^{2}$ und sein Atomgewicht = 1866,0
ist. Dieses macht eine kleine Abweichung in de
Resultat von der Rechnung.

Flüchtiges Öl aus den Blumen von Syringa vulgaris.

Favrot*) hat gezeigt, dass das riechende flüchtige Öl von Syringa vulgaris aus den frischen Blumen nach der von Robiquet für die Jonquillen angewandten Methode (Jahresb. 1837 S. 229) mit Aether ausgezogen werden kann. Man bekommt 2 Schichten von Flüssigkeiten, wovon die eine der Pflanzensaft und die andere eine Auflösung des flüchtigen Öls und Pflanzenwachses in Aether ist. Beim Verdunsten der letztern setzt sich das Wachs ab und das Öl kann abgegossen werden in Gestalt einer gelblichen, wohlriechenden Auflösung von Wachs in Öl. Das Öl dunstet davon bald ab und das Wachs bleibt in fester Gestalt zurück. Favrot hielt dies für eine Verwandlung des Öls in Wachs. Auch zog er aus den Blumen einer Mimosenart (Acacie blanche) das riechende Öl, verunreinigt mit einem gelben Wachs, auf dieselbe Weise aus.

Fuselöl aus Kartoffeln.

Cahours**) hat das Fuselöl aus Kartoffeln mit wasserfreier Phosphorsäure mehrere Male destillirt und rectificirt und dadurch ein anderes Öl von aromatischem Geruch erhalten, welches leichter als Wasser war und bei + 160° kochte. Drei übereinstimmende Analysen zeigten, dass es nach der, für so viele polymerische Verbindungen gemeinschaftlichen Formel CH^2 zusammengesetzt ist. Sein Gas wog 5,06. Wenn es aus 5 Vol. gasförmigen Kohlenstoff und 10 Vol. Wasserstoffgas, verdichtet zu 1 Vol., besteht, so wiegt es 4,902. Cahours hält die Hervorbringung dieses Öls für einen Beweis, dass das Fu-

*) Journ. de Ch. med. 2 Ser. IV. pag. 212.

**) Comptes Rend. 1838. 1 Sem. pag. 656.

selöl der Kartoffeln, welches nach Dumas a
$C^5H^{12}O$ besteht, ein Alkohol sei. Dies bew
sen die Versuche eben so wenig, als Camph
Pfeffermünzstearopten, Lavendelöl und Rosmari
Alkoholarten sind, weil gleiche Äquivalente Sau
stoff und Wasserstoff mit Zurücklassung eines Kö
lenwasserstoffs abgezogen werden können.

Perubalsam. Über die Zusammensetzung des Perubals
sind nicht weniger als drei besondere Arbeit
bekannt gemacht worden. Richter*) hat da
aus acht neue Körper abgeschieden, denen
sämmtlich neue Namen gegeben hat. Diese A
gaben veranlassten eine Revision von Plant
mour**), welcher zeigte, dass Richter's Ve
suche nicht mit besonderer Zuverlässigkeit gema
worden seien. Plantamour erhielt davon ve
schiedene Resultate, die nach Plantamour's Ä
sserung besser mit den Versuchen von Frem
übereinstimmen, worüber er unterdessen Nachric
erhalten hatte, und welche Fremy***) nachher d
Academie der Wissenschaften in Paris mitgethe
hat. Um hierbei nicht unvollständige, in eine
folgenden Jahresberichte zu rectificirende Nac
richten zu geben, werde ich jetzt bloss a
führen, was Fremy aus seinen Versuchen i
Allgemeinen schliessen zu können glaubt, u
die Einzelheiten einer zukünftigen Mittheilu
vorbehalten. Die natürlichen Balsame beste
aus 2 Körpern. Der eine flüssige und dem Ela
der Fettarten analoge hat den Namen *Cinnam*

*) Journ. für pract. Chemie XIII. pag. 167.
**) Annal. der Pharmac. XXVII. pag. 320.
***) Comptes Rend. 1838, 2 Sem. 699 und 826.

halten. Durch kaustisches Kali wird er in Zimmetsäure und in einen flüchtigen Stoff, der krystallisirt und welchen er *Peruvin* genannt hat, zersetzt.

Der andere ist krystallinisch und Dumas's Cinnamyl, $C^{18}H^{16}O^{2}$. Die Säure, welche man in den natürlichen Balsamen für Benzoësäure gehalten hat, ist nicht Benzoësäure, sondern Zimmetsäure, $C^{18}H^{14}O^{3} + \dot{H}$.

In dem Tolubalsam sind dieselben Bestandtheile enthalten.

Harze. Zusammensetzung derselben. Betulin.

Hess*) hat das Betulin analysirt, und er ist durch das Resultat zu einer Zusammenstellung der Zusammensetzung der Harze geführt worden, welche für sie dieselbe Art von Analogie in der Zusammensetzung anzuzeigen scheint, wie die, welche ich im letzten Jahresberichte S. 303 für die fetten Säuren hervorhob.

Das Betulin wird auf folgende Weise erhalten: Die geraspelte Birkenrinde wird mit Wasser ausgekocht, getrocknet und darauf mit Alkohol gekocht, worin sich das Betulin auflöst und in Gestalt eines weissen Pulvers niederfällt. Es wird dann in Aether aufgelöst und mehrere Male umkrystallisirt. Das Betulin kann durch Sublimation nicht sicher gereinigt werden, weil es partiell zersetzt wird und es sich nur in einem Luftstrom sublimirt erhalten lässt. Aus Aether schiesst es in warzenförmigen Massen an. Es schmilzt bei + 200° zu einem farblosen durchsichtigen Liquidum. Für die Analyse wurde sublimirtes Betulin

*) Bulletin Scientif. de l'Ac. des Sc. de St. Petersbourg T. IV.

aus Aether umkrystallisirt. Es wurde zusammen-gesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	81,64	81,30	40	81,11
Wasserstoff . .	10,97	10,99	66	10,92
Sauerstoff . . .	7,39	7,71	3	7,77,

$= C^{40}H^{66} + 3O$. Atomgewicht = 3769,225.

Elemi. Die Analogie in der Zusammensetzung mit de[m] krystallisirten Harze aus Elemi veranlasste ei[ne] neue Analyse von diesem, die ein Resultat ga[b,] welches sich dem von Rose (Jahresb. 1836, S[.] 317, bei der Analyse desselben Harzes erhalten[en] zwar etwas nähert; welches aber hinreichend d[a]von abweicht, um die Vermuthung zu veranla[s]sen, dass dieses krystallinische Harz nur erst na[ch] vielen Umkrystallisirungen rein erhalten wird, w[o]er dann folgendes Resultat erhielt:

Kohlenstoff . .	85,36	85,06	40	85,66
Wasserstoff . .	11,51	11,54	66	11,53
Sauerstoff . . .	3,13	3,40	1	2,81,

$= C^{40}H^{66} + O$ *). Dies ist dieselbe Formel, welc[he] der von Laurent angestellten Analyse vom kr[y]stallisirten Anime entspricht (Jahresber. 183[.] S. 365). Dieselbe Formel giebt auch Dumas Analyse des Harzes aus Arbol a brai (C — 85,6[.] H — 11,33, O — 3,00), so dass man annehm[en] kann, dass dieses krystallinische Harz ein [in] mehreren Pflanzen vorkommender Körper ist.

*) H. Rose hat mir brieflich mitgetheilt, dass er sei[ne] Analysen mit diesem Harz wiederholt und einerseits dassel[be] Resultat wie Hess, anderseits aber auch krystallisirte Ha[rze] erhalten habe, welche 80,74, 80,5 und selbst nur 73,[.] Procent Kohlenstoff enthielten. Die Ursache dieser Ve[r]schiedenheiten zu ermitteln war ihm noch nicht geglückt.

Vergleichen wir nun die Formeln dieser mit denen, welche aus den Analysen der Verbindung der isomerischen Pinusharze mit Basen folgen $= \dot{R} + C^{40} H^{60} O^{4}$, so zeigen sich wieder 40 Atome Kohlenstoff in dem Atom des Radicals.

Copaivaharz.

Hess hat die Analyse des krystallisirten Harzes aus Copaivabalsam wiederholt. Ich stelle seine und Rose's Analyse hier neben einander:

	Hess	Rose	Atome	Berechnet
Kohlenstoff .	79,12	79,26	40	79,53
Wasserstoff .	10,01	10,15	62	10,06
Sauerstoff . .	10,87	10,59	4	10,41,

$= C^{40} H^{62} + 4 O$. Also wiederum 40 Atome Kohlenstoff.

Mulder hat das Anthiarharz, worauf ich weiter unten wieder zurückkomme, analysirt. Er giebt dafür die Formel $C^{16} H^{34} O$, die auf $2 C^{40} H^{60} + 5 O$ reducirt werden kann.

Silvinsäure.

Hess hat ferner einen krystallisirten Körper analysirt, den er unter dem Namen Silvinsäure erhalten hatte und den er zusammengesetzt fand aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	72,14	40	72,24
Wasserstoff . .	8,74	60	8,84
Sauerstoff . . .	19,12	8	19,92.

$= C^{40} H^{60} + 8 O$. Ich lasse dieses Resultat dahin gestellt sein. Nur eine Analyse wurde angestellt. Es wurde nicht das Atomgewicht durch Sättigung bestimmt. 8 Atome Sauerstoff zeigen, dass das Harz entweder 1 Atom Wasser enthält oder dass sein Atomgewicht doppelt so gross genommen worden ist. Hess nennt dieses Harz *Acide oxisilvique*.

Die Resultate dieser Untersuchungen sind im Folgenden zusammengestellt:

Krystallisirtes Harz aus Elemi und Anime . . . . $= C^{40}H^{66} + 0$

Betulin . . . . $= C^{40}H^{66} + 3O$

Copaivaharz . . . . $= C^{40}H^{62} + 4O$

Anthiarharz . . . . $= 2C^{40}H^{60} + 5O$

Silvinsäure und Pinusharz . . $= C^{40}H^{60} + 4O$.

Hieraus zieht Hess den Schluss, dass die Radicale der Harzarten sich nur durch die Anzahl von Wasserstoff-Äquivalenten unterscheiden und dass wir mehrere Oxyde derselben Radicale kennen.

Eine gleiche Ansicht über die Zusammensetzung der Harze hat Johnston *) mitgetheilt. Seine Liste enthält folgende, zum Theil fossile Harze:

Middletonit . . . . $= C^{40}H^{44} + 2O$

Gummiguttiharz . . . . $= C^{40}H^{48} + 8O$

Guayaquilit . . . . $= C^{40}H^{52} + 3O$

β Harz des Copals . . . $= C^{40}H^{62} + 3O$

α Harz des Copals . . . $= C^{40}H^{64} + 4O$

Retinit von Highgate . $= C^{40}H^{64} + O$.

Anthiarharz. Mulder **) hat das Harz untersucht, welches in dem Upas anthiar (dessen Untersuchung ich weiter unten anführen werde) enthalten ist. Es wird daraus durch Kochen mit Alkohol erhalten, der beim Erkalten ein pulverförmiges Gemisch von Harz und Myricin absetzt, welches durch Aufgiessen von kochendem Wasser geschieden wird, auf dem das geschmolzene Myricin schwimmt, während das Harz auf dem Boden zurückbleibt.

*) L. and E. Phil. Mag. XIII. p. 474.

**) Bullet. des Sc. Phys. et nat. en Neerlande I, 52; auch Natuur en Scheikundig Archief 1837. 2, 242.

Die definitive Reinigung geschieht durch wiederholte Auflösung in kochendem Alkohol und Ausfällung beim Erkalten, wobei das Harz in farblosen Flocken erhalten wird. Es schmilzt bei + 60° und giebt nach dem Erkalten einen durchsichtigen farblosen Körper, der vor dem Erhärten in Fäden gezogen werden kann. Es verträgt + 225° ohne sich zu färben. Von Alkohol (30° Ph. Belg.) bedarf es bei + 20° 324 Theile und bei der Kochhitze nur 44 Theile zur Auflösung. Von Äther bedarf es bei + 20° nur $1\frac{1}{2}$ Theile zur Auflösung. Diese Lösungen sind farblose Firnisse. Wasser löst es nicht, aber es schmilzt darin bei + 80°. Schwefelsäure löst es auf und färbt sich damit gelb. Mit Salpetersäure giebt es eine gelbe Farbe. Salzsäure löst eine Spur davon auf. Es absorbirt kein Ammoniakgas. In einer schwachen und warmen Lauge von Kalihydrat vertheilt es sich in Fäden, von einer concentrirteren wird es aufgelöst. Bleizucker fällt seine Lösung in Alkohol nicht, wenn nicht Wasser zugesetzt wird. Der dann sich bildende Niederschlag gleicht einem Pflaster. Er wurde analysirt und aus 76,5 Harz und 23,5 Bleioxyd zusammengesetzt gefunden. Die Analyse des Harzes gab:

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff .	83,023	83,129	38	83,04
Wasserstoff .	10,272	10,232	48	10,17
Sauerstoff . .	6,705	6,639	3	6,79,

$= C^{38}H^{48} + 3O$. Atomgewicht = 4418,24. Nach der Analyse des Bleisalzes fällt es zu 4555 aus. Inzwischen gestattet die Art, die Bleiverbindung hervorzubringen, keine Sicherheit, eine Verbindung in bestimmten Verhältnissen darzustellen.

Es ist also möglich, dass Hess's vorhin angeführte Ansicht die richtige wäre.

Farbstoffe. Chevreul *) hat eine Fortsetzung seiner Versuche über die Veränderungen gefärbter Zeuge durch äussere Einflüsse (Jahresb. 1839 S. 367) mitgetheilt, welche vorzüglich den Einfluss der Wärme unter ähnlichen Umständen, wie bei den vorhergehenden Versuchen des Lichts, behandelt. Die Einzelheiten der Versuche sind zu weitläufig, um in diesem Jahresberichte aufgenommen werden zu können, ich will daher nur erwähnen, dass alle Versuche bestätigen, dass die Veränderungen, welche Wärme allein oder in Verbindung mit Reagentien ausübt, bei absoluter Abwesenheit von Sauerstoffgas nicht stattfinden und dass sie also nur durch dessen Mitwirkung vorgehen.

Indigo. In Frankreich hat man Indigo aus Polygonum tinctorium, welches das dortige Klima verträgt, darzustellen versucht **). Bis jetzt sind allerdings die Versuche in so weit geglückt, dass man Indigo erhalten hat, aber weder so rein, noch zu einem so billigen Preise, wie derselbe aus Ostindien bezogen werden kann.

Müller***) hat bemerkt, dass Indigo sich leicht in Kreosot löst und daraus nicht durch Alkohol niederfällt, aber wohl durch Wasser, worauf er mit Schwefelsäure kein so schönes Blau mehr giebt, sondern ein Blaugrau. Die mit Wasser gefällte Lösung ist blassroth. Dieses Verhalten verdient genauer untersucht zu werden.

---

*) Aus einem privatim mitgetheilten Abdruck aus den Abhandlungen der Französischen Academie der Wissenschaften.

**) Comptes Rend. 1838. 2. Sem. p. 699 und 826.

***) Archiv der Pharmacie XV. pag. 92.

Upas Anthiar

Mulder *) hat mit dem bekannten Anthiargift eine ausführliche Untersuchung angestellt. **Blume** hatte während seines Aufenthalts auf Java den Saft von Anthiaris toxicaria gesammelt und ihn in einer wohlverschlossenen Flasche mit Alkohol vermischt, damit er nicht verderbe. Er übersandte ihn so **Mulder** zur Untersuchung, der den Inhalt der Flasche mit dem darin abgesetzten und in Alkohol unlöslichen Niederschlag ausleerte, zur Trockne verdunstete und den Rückstand analysirte. Er fand ihn bestehend aus:

Albumin . .	16,14
Gummi . .	12,34
Harz	20,93
Myricin . .	7,02
Anthiarin . .	3,56
Zucker . . .	6,31
Extract . . .	33,70.
	100,00.

Anthiarin.

Der hauptsächlich giftige Bestandtheil, das *Anthiarin*, wurde durch Verdunstung der Alkohol-Auskochung des Rückstandes erhalten, die, nachdem sich beim Erkalten das Myricin und Harz daraus abgesetzt hatten, mit Wasser weiter gefällt, filtrirt und zur Syrupdicke abgedampft wurde; das aus diesem angeschossene Anthiarin wurde durch Wiederauflösung in Wasser und Umkrystallisirung rein dargestellt. Es krystallisirt in feinen, weissen Schuppen, ähnlich dem äpfelsauren Bleioxyd. Während des Anschiessens desselben aus Wasser sieht man Streifen aufsteigen, gleichwie

*) Natuur en Scheikundig Archief 1837. 2, 242; und Bullet. des Sc. Phys. et Nat. I, 49.

bei dem Anschiessen von Salzen. Es ist geruchlos, schwerer als Wasser, schmilzt bei + 225° zu einem farblosen Liquidum, welches klar und durchsichtig wieder erstarrt. Bei + 245° fängt es an zersetzt zu werden. Gegen Lackmuspapier verhält es sich völlig neutral. Bei + 22°,5 löst es sich in 251 Theilen Wasser, 70 Theilen Alkohol und 2792 Theilen Äther. Von kochendem Wasser bedarf es nur 27,4 Theile zur Auflösung. An der Luft verändert es sich nicht. Von verdünnten Säuren wird es aufgelöst. Von concentrirter Schwefelsäure wird es braun. Concentrirte Salpetersäure und Salzsäure lösen es ohne sichtbare Veränderung auf. Es wird auch von Alkalien aufgelöst. Mit Talkerde gekocht, nimmt die letztere nichts auf und scheidet auch nichts ab, sondern man erhält das Anthiarin unverändert wieder. Das krystallisirte Anthiarin enthält Krystallwasser, was in 2 Versuchen auf 100 Theile des bei + 112° getrockneten Anthiarins 13,44 und 13,48 Theile ausmacht. Das Anthiarin saugt kein Salzsäuregas ein, aber wohl Ammoniakgas, von dem es 5,3 Procent seines Gewichts aufnimmt. Das Anthiarin giebt bei der trocknen Destillation kein Ammoniak und es enthält keinen Stickstoff. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	63,414	63,089	14	63,13
Wasserstoff . .	7,484	7,392	20	7,37
Sauerstoff . . .	29,112	29,519	5	29,50,

$= C^{14} H^{20} + 5O$. Atomgewicht = 1694,914. Mit der Annahme, dass das Anthiarin 2 Atome Wasser enthält, fällt das danach berechnete Atomgewicht zu 1677,66 aus. Das Anthiarin ist eins von den

kräftigsten Giften; 1 Milligramm in eine Wunde von einem Hund oder Kaninchen gebracht, tödtet das Thier innerhalb 10 bis 15 Minuten unter den gewaltsamsten Convulsionen. Die geringste einem lebenden Thier beigebrachte Menge hält Mulder für absolut tödtend, wiewohl dann mehrere Stunden darauf hingehen.

Die übrigen Bestandtheile sind nicht giftig. Der Zucker ist Rohrzucker, das Gummi stimmt mit dem Arabin überein. Das Extract dagegen ist giftig, wahrscheinlich in Folge eines Rückhalts von Anthiarin, welches nicht abgeschieden werden konnte, weder durch Kochen mit Magnesia noch mit Kohlenpulver. Die giftige Wirkung desselben war eben so kräftig, wie die des reinen Anthiarins, vermuthlich aus dem Grunde, weil es sich hier in einer leichtlöslichen Verbindung befindet. Das Myricin oder Anthiarwachs besass alle äusseren Eigenschaften des Myricins aus Wachs, aber eine davon verschiedene Zusammensetzung, nämlich:

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	78,370	78,356	10	78,26
Wasserstoff . .	11,682	11,740	18	11,50
Sauerstoff . . .	9,948	9,904	1	10,24.

Sinapin.

Otto*) hat angegeben, dass, wenn man zu einer Emulsion von gelbem Senf, die für sich allein nicht nach Senföl riecht, ein Paar Grammen Sinapin mischt, sich ein äusserst heftiger Geruch nach Senföl entwickelt, so dass also das Sinapin völlig dem Amygdalin analog ist, so wie der gelbe Senf den süssen Mandeln und der schwarze Senf den bittern.

*) Annal. der Pharmac. XXVII. pag. 220.

Dass hier jedoch noch etwas verborgen liege oder nicht richtig aufgefasst sei, erkennt man aus folgenden Angaben von Eduard Simon *): der weisse Senf giebt mit 94 procentigem Alkohol leichter und mehr Sinapin als schwarzer, aus welchem letztern das Sinapin schwierig abzuscheiden ist. Das Sinapin aus weissem Senf enthält viel Schwefel, während dagegen die in feinen Schuppen krystallisirende Substanz, die er in kleiner Menge aus schwarzem Senf (80 Gran aus 55 Pfunden) erhielt, mit Königswasser keine Spur von Schwefelsäure hervorbrachte.

Die allgemeine Erfahrung zeigt, dass gelber oder sogenannter weisser Senf scharf ist und auf der Haut Blasen zieht, gleichwie das Senföl, aber dass man bei der Destillation kein Senföl daraus erhält. Der schwarze Senf hat dieselbe Eigenschaft, aber er giebt Senföl bei der Destillation. Vereinigt man mit dieser Erfahrung Otto's Angabe, dass das Sinapin aus schwarzem Senf mit einer Emulsion von weissem Senf den reizenden Geruch des Senföls entwickelt, so ist es klar, 1) dass das Sinapin aus schwarzem Senf nicht identisch ist mit dem aus weissem Senf, und 2) dass das Scharfe und Blasenziehende eines Brei's von weissem Senf nicht derselbe Körper ist, wie das flüchtige schwefelhaltige Öl aus dem schwarzen Senf. Über diesen Gegenstand hat Simon eine Menge von Versuchen angestellt, die jedoch für die Aufklärung des Gegenstandes noch nicht zureichend zu sein scheinen. Er hat gefunden, dass das Scharfe in einer Emulsion von weissem Senf wäh-

*) Poggendorff's Ann. XLIII und XLIV. pag. 593.

rend dem Trocknen zerstört wird, was auch bei der Temperatur der Luft oder beim Erwärmen geschieht, und dass das davon abdestillirte Wasser nicht die geringste Spur von Senföl enthält.

Das Folgende ist, was man durch Aussuchen und Ordnen der zerstreuten Thatsachen in seiner sehr ausführlichen Abhandlung schliessen kann.

Wird weisser Senf vom Öl befreit, anfangs durch Pressen und darauf mit Äther, und nach der Abdunstung des Äthers mit Wasser zu einem Brei angerührt, so wird dieser Brei scharf, wie dies allgemein bekannt ist; wird dieser Teig dann mit Äther geschüttelt, so löst der Äther daraus den scharfen Stoff auf, und der Teig verliert seine blasenziehende Kraft; der scharfe Stoff ist also durch die Hinzukunft von Wasser neugebildet. Der Äther zieht Blasen oder macht eine rothe Entzündung auf der Haut. Wird der Äther abdestillirt, so bleibt eine extractförmige Masse zurück, in welcher der scharfe Stoff concentrirt ist. Der rückständige Brei giebt noch Sinapin mit Alkohol.

Die scharfe extractartige Masse gestattet nicht die Isolirung des scharfen Stoffs, er wird von der Luft, von Wasser und von Alkohol zerstört und in andere Körper verwandelt. Lässt man das Ätherextract einige Tage an der Luft stehen, so bilden sich darin kleine harte Krystallkörner. Nach 3 bis 4 Tagen ist diese Krystallisation beendet. Wird dann die Masse mit kaltem Spiritus behandelt, so bleiben diese Krystalle ungelöst zurück. Sie werden mit ein wenig alkalischer Lauge behandelt, um Harz daraus auszuziehen, welches noch darin zurückgeblieben sein kann. Dann wer-

den sie mit Wasser gewaschen und in mit Äther vermischtem Alkohol aufgelöst, während dessen Verdunstung das Aufgelöste in Gestalt eines weissen Pulvers niederfällt, von dem man die ätherfreie Mutterlauge abgiesst. Das Pulver wird durch Waschen mit ein wenig Salmiakgeist von den letzten Spuren des Harzes befreit. (Ob dies Spiritus salis ammoniaci c. calce oder vinosus der Preuss. Pharmacopoe ist, ist nicht angeführt worden). Er nennt diesen Körper *Erucin* und nimmt ihn als fertig gebildet in dem Senf an. Er ist unlöslich in Wasser und Alkali, schwerlöslich in Alkohol und leichtlöslich in Äther. Er enthält keinen Schwefel.

Erucin.

Wird das Ätherextract mit Wasser behandelt, so zieht dieses einen sauren Körper daraus aus, welcher nach der Verdunstung der Flüssigkeit in sehr gelinder Wärme als eine röthliche, krystallinische Masse zurückbleibt, aus welcher Äther ein wenig Harz auszieht. Darauf wird der Rückstand in Alkohol aufgelöst und die Auflösung durch Verdunstung krystallisirt. Dieser saure Körper, welchen er *Senfsäure* nennt, wird bei der trocknen Destillation zersetzt, er giebt Schwefelwasserstoff, schweflige Säure, saures Wasser und zuletzt Ammoniak. Das saure Wasser scheint Schwefelcyanwasserstoffsäure zu enthalten. Die unzerstörte Senfsäure bringt ebenfalls mit Eisenoxydsalzen dieselbe Färbung hervor, wie die Schwefelcyanwasserstoffsäure. Die Säure ist schwerlöslich in Äther.

Senfsäure

Wird das Ätherextract sogleich nach der Abdestillirung des Äthers in Alkohol aufgelöst, so erhält man eine nach Schwefelwasserstoff riechende Auflösung, welche Blei- und Silbersalze schwärzt.

Wird der Alkohol abgedunstet, so bekommt man ein flüssiges Harz und eine saure obenaufstehende Flüssigkeit. Diese enthält Senfsäure, und aus dem Harze, welches nichts von der Schärfe hat, kann durch Alkali mehr davon ausgezogen werden. Ob die Säure Schärfe hat, findet sich nicht angegeben.

Salicin.

Piria*) hat in Dumas's Laboratorium und unter dessen Leitung die Zusammensetzung und Metamorphosen des Salicins studirt. Aus seiner Arbeit sind mehrere Auszüge mitgetheilt worden. Krystallisirtes Salicin verträgt + 200° ohne etwas an Gewicht zu verlieren. Es besteht nach Piria's Formel in dem Zustande, worin es sich in Verbindung mit Bleioxyd vereinigt, aus $C^{21}H^{24}O^{9}$. Bei der Verbindung mit Bleioxyd werden 2 Atome Wasser abgeschieden, so dass das krystallisirte Salicin = $C^{21}H^{28}O^{11}$ ist. Die Bleioxydverbindung ist $C^{21}H^{24}O^{9} + \dot{P}b$. Die Analysen gaben:

	Gefunden			Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	55,68	55,04	55,54	21	55,74
Wasserstoff . .	6,36	6,39	6,43	28	6,07
Sauerstoff . . .	37,96	38,57	38,03	11	38,19.

Das Bleisalz wurde aus einer Lösung des Salicins, die mit einigen Tropfen Ammoniak versetzt worden war, erhalten, indem daraus ungefähr die Hälfte des Salicins mit Bleiessig ausgefällt und der Niederschlag, gegen Luftzutritt geschützt, gewaschen und getrocknet wurde. Er sieht wie Stärke aus und verliert beim Erhitzen bis zu + 200° nichts an Gewicht. Er giebt das Salicin unverändert wieder, wenn man ihn mit

*) Comptes Rendus 1838. 1 Sem. 338. 622. 2 Sem. 935. Auch in Annal. de Ch. et de Ph. LXIX. p. 287.

Säuren zersetzt. Bei 4 Analysen gab er 63,36, 63,40, 63,63, 62,06 Procent Bleioxyd und bei 3 Verbrennungs-Analysen:

	Gefunden			Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	60,57	60,16	60,02	21	60,49
Wasserstoff . .	5,68	5,93	5,88	24	5,63
Sauerstoff . . .	33,75	33,91	34,10	9	33,88,

Atomgewicht = 2657,0. Nach der Rechnung müssten 100 Theile des Bleisalzes 61,20 Procent Bleioxyd geben, was sehr viel von dem gefundenen abweicht. Es zeigt sich leicht, dass das Salicin $C^7 H^8 + 3O$, das Bleisalz eine Verbindung von 1 Atom Bleioxyd mit 1 Atom Salicin, und das krystallisirte Salicin $= 3 C^7 H^8 O^3 + 2 \dot{H}$ sein kann.

Von *Chlor* wird das Salicin je nach der Temperatur verschieden verändert. Wird das Salicin mit Wasser von ungefähr + 15° vermischt und in das Gemisch ein Strom von Chlorgas eingeleitet, so löst sich im Anfange das Salicin auf, die Flüssigkeit wird sauer und pomeranzengelb, und nach einer Weile fangen kleine gelbe Krystallblättchen an sich abzusetzen. Diese werden von einem neuen Körper ausgemacht, der eigenthümlich unangenehm riecht, pfefferartig schmeckt, sich wenig in Wasser und in wasserfreiem Alkohol, aber leichter in Spiritus löst. Er schmilzt bei einer gewissen Temperatur zu einem gelblichen Liquidum. In höherer Temperatur verändert er sich, es entwickelt sich dabei Salzsäure, während ein farbloses ölartiges Liquidum übergeht und Kohle in der Retorte zurückbleibt. Er enthält 22,67 bis 23,27 Procent Chlor und ist zusammengesetzt aus:

	Gefunden			Atome	Piria's Berechnung	Atome	Neue Rechn.
Kohlenstoff . .	42,73	42,68	42,67	21	42,94	21	42,78
Wasserstoff . .	4,12	4,39	4,36	24	4,00	26	4,32
Sauerstoff } . .	53,15	52,93	52,97	11	29,41	11	29,59
Chlor . . } . .	—	—	—	4	23,65	4	23,59.

4 Atome Wasserstoff sind darin durch 4 Atome Chlor ersetzt. Eine rationelle Formel lässt sich daraus nicht abnehmen. Die gefundenen Zahlen entsprechen besser 26 Atomen Wasserstoff als 24 Atomen. Aber dann wäre Dumas's Substitutionsregel nicht erfüllt. Mit 26 Atomen Wasserstoff hat man $2C^7H^8O^5 + C^7H^8Cl^2 + \dot{H}$. Aber ohne ein besonderes Studium dieses Körpers ist diese Vermuthung bedeutungslos.

Wird das Gemisch von Salicin und Wasser während des Einströmens des Chlorgases beständig in einer Temperatur von $+60^0$ erhalten, so entsteht ein schweres rothes Öl, welches in der Flüssigkeit zu Boden sinkt. Nach dem Erkalten ist es zähe wie Terpenthin, schmeckt brennend pfefferartig, ist unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, aber löslich in Alkohol, Äther und Alkali. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	38,39	21	38,61
Wasserstoff . .	2,65	17	2,55
Sauerstoff . . .	21,82	9	21,62
Chlor	37,14	7	37,22.

Die ungeraden Zahlen für Chlor und Wasserstoff, welche andeuten, dass 7 Atome Wasserstoff durch 7 Atome Chlor ersetzt sind und das chemisch gebundene Wasser abgeschieden worden ist, scheinen auszuweisen, dass diese Verbindung nicht fertig gebildet gewesen ist und eine Einmischung von

noch einer anderen enthalten hat. Auch l
Piria auf diese Übereinstimmung zwischen A
lyse und Rechnung keinen besonderen Werth.

Das Salicin giebt bei der Behandlung mit
dünnten Säuren bisweilen eine dimorphe Var
von Salicin, bisweilen schiesst es jedoch mit glei
Krystallform daraus an, aber alle verwandeln
in der Wärme in eine harzartige Substanz,
es *Saliretin* nennt, und welche von 2 vers
denen Harzen ausgemacht wird, deren Zusam
setzung weiter unten angeführt werden soll.
unterscheiden sich so, als wäre das eine des
deren Hydrat. Die saure Flüssigkeit, aus wel
das Harz sich abgesetzt hat, enthält Trau
zucker, der nach Entfernung der Säure dar
krystallisirt erhalten werden kann.

Mit *Schwefelsäure* und *Braunstein* entwic
sich Kohlensäuregas und Ameisensäure, und nic
anderes wird dabei gebildet; aber mit *Schwe
säure* und *zweifach chromsaurem Kali*, in d
Verhältniss, dass sie genau $\dot{K}\dddot{S} + \ddot{C}r\dddot{S}^3$ bild
erhält man unter den Destillationsproducten
flüchtiges Öl, welches zufolge besonderer V
suche von **Dumas** ganz identisch ist mit d
einen der beiden flüchtigen Öle, die aus Spir
ulmaria durch Destillation mit Wasser erhal
werden, mit dem nämlich, welches aus dem
mischten flüchtigen Öl mit Alkali ausgezogen w
den kann, und dessen Untersuchung von **Pag
stecher** und **Löwig** bereits im Jahresberic
1837 S. 232 mitgetheilt worden ist. Ist Sch
felsäure im Überschuss vorhanden, so bildet s
Saliretin und Zucker, aber wenig oder kein
je nach der Grösse des Überschusses. Dieses

gehört zu derselben Klasse von elektronegativen flüchtigen Ölen, wie z. B. das Nelkenöl, die Valeriansäure u. s. w. Piria, welcher in dieser ganzen Abhandlung Löwig's theoretischen Ansichten, die Dumas *) als von ihm herrührend in Anspruch nimmt, gefolgt ist, betrachtet dieses Öl als eine Verbindung von Wasserstoff mit einem organischen Oxyd, das die Stelle eines einfachen Körpers spielt, nach Art der Ideen über das Bittermandelöl, als einer Verbindung von Wasserstoff mit dem Oxyd $C^{14}H^{10}O^{2}$, das anfänglich den Namen Benzoyl erhielt. Seitdem sich nun diese Ansichten, in Folge der Fortschritte der Wissenschaft, nicht mehr annehmbar gezeigt haben, so möge es mir gestattet sein, die von Piria ausgemittelten Thatsachen nach Ansichten darzustellen, die, wenigstens für die Gegenwart, mit unsern gewöhnlichen Begriffen consequenter zu sein scheinen.

Mancher Leser dürfte mir dabei die Einwendung machen, dass diese, nach der Lehre von organischen Radicalen und deren Oxyden, Chlorüren u. s. w., reformirten Ansichten viel zu frühzeitig seien; dass daraus folge, dass manche versuchte Reform-Formeln aus Mangel an hinreichender Erfahrung unrichtig ausfallen müssen, wenn auch die Theorie, auf welche sie gebaut werden, gegründet befunden werde, und dass es besser sei, die Masse von Thatsachen und die theoretische Exposition, so wie sie von einem jeden Verfasser geliefert würden, anzuführen. Ich gebe gerne zu, dass unter den Formeln, mit

*) Comptes Rendus 1838, 2 Sem. p. 653.

welchen ich eine einfachere und mit der Zusammensetzungsart der unorganischen Natur übereinstimmendere Ansicht von der Zusammensetzung analysirter Körper zu geben suche, manche unrichtig beurtheilt sein können; es liegt in der Natur der Sache, dass man in einer so jungen Wissenschaft durch die beständig wachsende und zu höherer Entwickelung führende Erfahrung häufige Correctionen bekommen müsse, und dass es eine leichte Sache wäre, sich der Unannehmlichkeit zu entziehen, irre zu gehen, dadurch, dass man sich gar nicht bestrebte, vorwärts zu gehen. Aber auf der anderen Seite frage ich, wohin soll diese Masse von Versuchen und Analysen in einem Gegenstande führen, wo die procentischen Resultate der gemachten Analysen mit Änderungen, die nicht die Grenzen der Beobachtungsfehler übersteigen, auf eine sehr verschiedene Art ausgelegt werden können, und wo ein jeder seine Auslegung macht ohne Rücksicht auf Consequenz mit dem ganzen übrigen chemischen Lehrgebäude? Würde dadurch nicht eine so chaotische Sammlung von Material der Zukunft zum Ordnen gebildet werden, dass es allen Bemühungen Trotz bieten könnte? Die eine falsche theoretische Ansicht giebt einer anderen eine Stütze und oft Veranlassung, die darauf gegründete Rechnung für den Beweis der Richtigkeit des analytischen Resultats zu nehmen, welches doch unrichtig ausgefallen ist, und welches durch verbesserte theoretische Betrachtungen vielleicht wiederholt und berichtigt worden wäre. Nachdem ich mich nun über den Zweck, welchen ich suche mit der Gefahr, ihn bisweilen zu verfehlen, ver-

ständigt habe, nehme ich den Bericht über Piria's Arbeit wieder auf.

Das neugebildete Öl nennt er *Hydrure de Salicyle*. Wir wollen es *Spiraeasäure* nennen. Diese öläbnliche Säure hat die gewöhnlichen Eigenschaften der flüchtigen Öle. Sie ist klar, fast farbenlos, riecht gewürzhaft, an Bittermandelöl erinnernd, schmeckt brennend gewürzhaft. Specif. Gewicht = 1,1731 bei + 13°,5. Kochpunkt + 196°,5. Specif. Gewicht ihres Gases = 4,27. Von Wasser wird sie nicht unbedeutend, und von Alkohol leicht aufgelöst. Sie wird von den meisten Reagentien zersetzt. Die Zusammensetzung wurde durch Verbrennung so wohl der Spiraeasäure als auch ihrer Salze mit Kupferoxyd ausgemittelt.

Die ölförmige Säure wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden			Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	69,45	69,11	69,44	14	69,26
Wasserstoff . .	4,86	4,89	5,07	12	4,84
Sauerstoff . .	25,69	26,00	25,49	4	25,90

Die Analyse des Kupfersalzes gab:

	Gefunden *)		Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	54,94	55,75	14	55,50
Wasserstoff . . .	3,42	3,47	10	3,24
Sauerstoff . . .	21,30	20,70	4	20,74
Kupfer	20,34	20,08	1	20,52.

Das Resultat der Analyse entspricht der Formel $C^{14}H^{12}O^{4}$, enthaltend dieselben relativen Atomzahlen, wie die wasserhaltige Benzoësäure. In Gasform besteht sie aus:

---

*) Löwig's Analysen gaben für die Säure: C = 66,17, H = 5,55, O = 28,28; für das Kupfersalz: C = 51,48, H = 3,44, O = 22,20, Cu = 22,28.

7 Vol. Kohlenstoff $= 5,8996$
6 Vol. Wasserstoff $= 0,4128$
2 Vol. Sauerstoff $= 2,2052$.

condensirt zu 2 Vol. Spiraeaöl $= \frac{8,5176}{2} = 4,2588$,

wodurch die analytische Formel bestätigt wird. Piria giebt, der Benzoylansicht folgend, die Formel $= C^{14} H^{10} O^{4} + H$. Sie ist offenbar $= C^{14} H^{10} O^{3} + H$ für die wasserhaltige Säure und $= C^{14} H^{10} O^{3}$ für die wasserfreie und also isomerisch mit Benzoësäure.

Die Spiraeasäure giebt mit Basen eigne und bestimmt characterisirte Salze, die in Betreff ihrer Eigenschaften sehr verschieden sind von den, mit ihren isomerischen benzoësauren Salzen. Man erhält sie leicht durch unmittelbare Verbindung der Säure mit der Base, wobei die Säure in Wasser oder in Spiritus aufgelöst angewandt werden kann.

Das *Kalisalz* wird am leichtesten erhalten, wenn man die Säure mit einer concentrirten Lösung von Kalihydrat, z. B. von 1,46 specif. Gewicht, schüttelt. Die Säure verbindet sich dann mit dem Kali, aber das Salz ist unlöslich in der concentrirten Lauge. Es wird davon abgeschieden, zwischen Löschpapier ausgepresst, und bis zur Sättigung in kochendem wasserfreien Alkohol aufgelöst, aus dem es dann beim Erkalten in goldgelben, glänzenden, regulären quadratischen Tafeln anschiesst. Das Salz enthält Krystallwasser, versucht man aber dieses in der Wärme auszutreiben, so geht auch ein wenig von der Säure mit weg. Es reagirt alkalisch, löst sich leicht

in Wasser und Alkohol, ist völlig trocken unveränderlich in der Luft, erleidet aber in feuchtem Zustande schnell eine Metamorphose. Innerhalb weniger Minuten zeigen sich grünliche Flecke, die sich schwärzen, und am Ende verwandelt sich das Ganze in eine schwarzbraune Masse, welche wie Rus aussieht und worüber weiter unten ein Mehreres. Von den meisten Säuren wird die Spiraeasäure in Gestalt eines Öls abgeschieden, aber nicht durch Kohlensäure.

Das *Ammoniaksalz* wird erhalten sowohl wenn die Säure mit kaustischem Ammoniak geschüttelt wird, als auch wenn man sie Ammoniakgas absorbiren lässt. Es ist gelb, krystallinisch, schwerlöslich in Wasser, und verliert sein Ammoniak in der Luft, wobei die Säure oder ein saures flüssiges Liquidum zurückbleibt.

Das *Barytsalz* fällt nieder in Gestalt eines gelben krystallinischen Pulvers, wenn man eine Lösung des Kalisalzes in Chlorbarium tropft. Aus Barytwasser, in der Wärme mit Säure gesättigt, schiesst es beim Erkalten in gelben Nadeln an. Es enthält 8,6 Procent Krystallwasser, die es bei + 160° abgiebt mit Zurücklassung des wasserfreien Salzes.

Das *Bleioxydsalz* fällt in Gestalt eines gelben Pulvers nieder. Dasselbe ist der Fall mit den Salzen von *Manganoxydul*, *Quecksilberoxydul*, *Quecksilberoxyd* und *Silberoxyd*.

Das *Eisenoxydsalz* fällt, durch doppelte Zersetzung mit dem Kalisalz gebildet, nicht nieder,

sondern es färbt die Flüssigkeit gelb und erhält sich aufgelöst.

Das *Kupferoxydsalz* wird am besten erhalten durch Schütteln des Hydrats in einer Lösung der Säure in Wasser, im Überschuss angewandt. Es bildet ein schön grünes Pulver, welches in Alkohol und in Wasser unlöslich ist. In einem offenen Gefäss erhitzt, giebt es einen weissen Rauch aus, der auf in denselben gehaltene Körper in weissen Krystallblättchen anschiesst, die wohl verdient hätten auf Benzoësäure geprüft zu werden.

Producte der Metamorphose des Kalisalzes. Innerhalb 3 bis 4 Tagen wird das Kalisalz in eine russschwarze Masse verwandelt; dabei absorbirt es Sauerstoff aus der Luft, es bildet sich Essigsäure, die sich mit dem Kali verbindet, es entwickelt sich kein gasförmiger Körper, auch bildet sich kein kohlensaures Kali. Nach beendigter Metamorphose zieht Wasser essigsaures Kali aus und lässt einen schwarzen pulverförmigen Körper zurück, der eine Säure ist, die der Klasse von schwarzen pulverförmigen Säuren wie z. B. Melangallussäure, Japonsäure, Huminsäure, Quellsatzsäure, u. s. w. angehört. Dieser saure Körper ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol, Äther und kaustischen Alkalien. Piria nennt ihn *Melansäure*, Acide melanique. Ihre Zusammensetzung wurde durch die Analyse der Säure und des Silbersalzes derselben untersucht. Die Melansäure, im Überschuss angewandt, wurde mit Ammoniak aufgelöst und die Lösung mit neutralem, salpetersauren Silberoxyd gefällt. Der schwarze Niederschlag gab:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	27,67	10	27,63
Wasserstoff . .	1,95	8	1,71
Sauerstoff . . .	18,82	5	18,18
Silberoxyd . .	51,56	1	52,48,

$= \dot{A}g + C^{10} H^8 O^5$. Die Analyse der Säure gab:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	57,40	10	58,16
Wasserstoff . .	4,01	8	3,80
Sauerstoff . . .	38,59	5	38,04.

Da es nicht wahrscheinlich ist, dass diese Säure wasserfrei ist, so hat man einige Veranlassung zu vermuthen, dass auch das Silbersalz 1 Atom Wasser enthielt, zumal keine Temperatur angegeben worden ist, in welcher es getrocknet wurde. Die Säure ist dann $C^{10} H^6 O^4 + \dot{H}$, im entgegengesetzten Falle $= C^{10} H^8 O^5$.

Die Metamorphose wird durch folgendes Schema erklärt:

1 Atom spiraeasaures Kali	=	$14C + 10H + 3O + \dot{K}$
3 Atome Sauerstoff und 2 Atome Wasser . . .	=	$4H + 5O$
	=	$14C + 14H + 8O + \dot{K}$
1 Atom essigsaures Kali	=	$4C + 6H + 3O + \dot{K}$
1 Atom Melansäure . . .	=	$10C + 8H + 5O$
	=	$14C + 14H + 8O + \dot{K}$

Metamorphose der Spiraeasäure durch Kalihydrat in erhöhter Temperatur. Diese Metamorphose macht meiner Meinung nach das Interessanteste dieser Arbeit aus, weil sie ein ganz unerwartetes Verhältniss darlegt. Die Säure wird mit Kalihydrat im Überschuss vermischt und erhitzt. Die Masse wird zuerst rothbraun, aber darauf

allmälig unter Entwickelung von Wasserstoffgas farblos. Sobald sich kein Wasserstoffgas mehr daraus entwickelt, lässt man sie erkalten und löst sie in Wasser auf, filtrirt die Lösung und vermischt sie mit Salzsäure, bis dass sie sauer geworden ist. Dabei setzen sich Anhäufungen von kleinen Krystallen ab, die ganz wie Benzoësäure aussehen. Wenn davon nichts mehr anschiesst, so wäscht man sie mit ein wenig kaltem Wasser und löst sie dann in kochendem Wasser, aus dem sie beim Erkalten vollkommen farblos anschiessen. Diese Krystalle sind eine neue Säure, welche Piria *Acide salicylique* nennt, und welche wir bis auf Weiteres mit einem halb empirischen und halb wissenschaftlichen Namen *Überspiraeasäure* nennen können, weil sie das Radical der Spiraeasäure enthält, aber mit 2 Atomen Sauerstoff mehr verbunden, als in der letzteren.

Die *Überspiraeasäure* ist schwerlöslich in kaltem Wasser, leichtlöslich in Alkohol und Äther. Sie sublimirt mit Leichtigkeit in langen Nadeln, welche denen der Benzoësäure ganz ähnlich sind. Sie schmeckt süsslich, bewirkt aber einen Reiz im Schlunde, röthet Lackmus und zersetzt kohlensaure Salze. Von Schwefelsäure wird sie in der Kälte aufgelöst und in der Wärme dadurch zersetzt. Salpetersäure zersetzt sie in der Wärme und setzt nach dem Erkalten Krystalle von einem gelben bitteren Körper ab. Die Säure wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	61,10	61,27	14	61,32
Wasserstoff . .	4,41	4,43	12	4,29
Sauerstoff . . .	34,49	34,30	6	34,39.

Das Silbersalz, erhalten durch doppelte Zersetzung des Ammoniaksalzes und bei + 100° getrocknet, wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	34,91	14	34,70
Wasserstoff . .	2,09	10	2,02
Sauerstoff . . .	16,43	5	16,22
Silberoxyd . .	46,57	1	47,06.

$= \dot{A}g + C^{14}H^{10}O^{5}$. Die krystallisirte Säure ist folglich $= \dot{H} + C^{14}H^{10}O^{5}$. Es ist sehr zu bedauern, dass die Untersuchung dieser Säure nicht weiter verfolgt worden ist.

Metamorphose der Spiraeasäure durch Chlor und Brom. Die Spiraeasäure saugt trocknes Chlorgas unter Entwickelung von Wärme ein; dabei geht Salzsäuregas in Menge weg und die Flüssigkeit wird gelb. Wenn die Entwickelung von Salzsäuregas aufgehört hat, wird der Überschuss von Chlorgas mit einem Luftstrom weggeführt, die dann erstarrte gelbe krystallinische Masse in kochendem Alkohol aufgelöst, woraus sie dann rein in farblosen, perlmutterglänzenden, rectangulären Blättern anschiesst, die einen höchst eignen unangenehmen Geruch besitzen und brennend pfefferartig schmecken. Piria nennt sie *Chlorure de Salicyle.* Sie ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther, schmilzt zu einem klaren Liquidum und sublimirt darauf in langen, schneeweissen Nadeln. Sie kann entzündet werden und brennt dann mit blasser, an den Kanten grünlichen Flamme. Von Schwefelsäure wird sie mit gelber Farbe aufgelöst und Wasser fällt sie daraus wieder aus. Sie wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	54,12	53,82	14	54,18
Wasserstoff . .	3,24	3,21	10	3,16
Sauerstoff . . .	20,60	20,37	4	20,25
Chlor	22,04	22,60	2	22,41.

Es ist also klar, dass sich hier durch die Zersetzung des Wassers in der wasserhaltigen Säure ein höherer Oxydationsgrad des Radicals gebildet hat, und man kann sagen, dass sie zu den Chlorverbindungen gehört, worin 1 Atom Sauerstoff in der Säure ersetzt ist durch 1 Äquivalent Chlor, sie verhält sich also zu der Überspiraeasäure, wie z. B. die Verbindung von Chrom mit Chlor und Sauerstoff zur Chromsäure. Ihre rationelle Formel wird folglich $C^{14}H^{10}Cl^{5} + 4\,C^{14}H^{10}O^{5}$ *).

Sie wird nicht durch Alkalien zersetzt, auch wenn man sie anhaltend mit überschüssigem Kalihydrat kocht. Salpetersäure fällt sie darauf unverändert wieder aus, und in der Lösung ist keine Spur von Chlorkalium enthalten. Die Überspiraeasäure darin giebt also Salze mit Basen, in welche das Superchlorid mitfolgt.

Das *Kalisalz* wird erhalten, wenn man die Verbindung in der Wärme in einer Lauge von Kalihydrat von 1,45 specif. Gewicht bis zur völligen Sättigung auflöst. Beim Erkalten schiesst das Salz in rothen, strahlenförmig gruppirten Krystallen an. Das *Barytsalz* fällt in Gestalt eines gelben krystallinischen Pulvers nieder, welches zufolge der damit angestellten Analyse 15 Proc. Chlor und 32 Proc. Baryterde enthält.

*) Man kann ihr auch die Formel $C^{14}H^{10}Cl^{5} + 2C^{14}H^{10}O^{6}$ geben, aber diese Formel hat weniger Wahrscheinlichkeit.

Diese Verbindungen bestehen also aus $C^{14}H^{10}Cl^5 + 4\dot{R}C^{14}H^{10}O^5$, d. h. aus 1 Atom Chlorid mit 4 Atomen der Salze desselben Radicals, mit der dem Chlorid proportionalen Säure des Radicals.

Von trocknem Ammoniakgas wird sie zersetzt; das Ammoniakgas wird absorbirt und Wasser entwickelt; dabei wird sie gelb und harzartig. Die Metamorphose ist bald vollendet, wenn man die Masse dann und wann herausnimmt und pulverisirt. Sie wird dann in heissem wasserfreien Alkohol oder warmem wasserfreien Äther aufgelöst, aus denen sie in gelben irisirenden Krystallen anschiesst, die kaum in Wasser löslich sind. Der neue Körper wird durch verdünnte Säuren zersetzt, die das Ammoniak wegnehmen und die primitive Chlorverbindung wieder herstellen. Auch setzen verdünnte Alkalien das Ammoniak daraus in Freiheit.

Er wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	56,17	14	56,52
Wasserstoff . .	3,43	10	3,30
Stickstoff	6,39	$1\frac{1}{3}$	6,23
Sauerstoff . . .	11,30	2	10,57
Chlor	22,69	2	23,38

Piria giebt die Formel $C^{14}H^{10}O^2N^{\frac{4}{3}}Cl^2$. Die neuen Theoretiker in der Chemie bekümmern sich wenig um chemische Proportionen, ein Bruch von Atomen in den Formeln beweist nichts gegen die Theorie, so sieht man es in noch anderen Fällen als diesem. Es ist klar, dass wenigstens die Formel so multiplicirt werden muss, dass sie ganze Atome enthält. Man erhält dann die Verbindung am wahrscheinlichsten zusammengesetzt

aus: $C^{14}H^6Cl^3 + 2 (NH^3 + C^{14}H^6O^3)$, was ein Ammoniaksalz von einer eignen Säure ist, verbunden mit dem Superchlorid des Radicals derselben Säure. Die Anzahl der Atome darin ist mit 3 multiplicirt. Dagegen ist die Formel $C^{14}H^{10}Cl^3 + 2 C^{14}H^{10}N^2O^3$ weniger wahrscheinlich, weil man dann annehmen müsste, dass der Stickstoff in das Radical des Oxyds im letzten Gliede eingegangen sei. Will man endlich ein Amid daraus machen, was jedoch weniger wahrscheinlich ist, so würde das letzte Glied $2(C^{14}H^6O^3 + NH^2)$ und die Radicale beider Glieder ungleich zusammengesetzt sein.

Piria nennt diesen Körper *Chlorosamid*. Brom giebt ganz entsprechende Producte.

Mit *Salpetersäure* giebt Spiraeasäure beim Kochen eine eigne Säure, die gelb ist, krystallisirt und gelbe Salze bildet, die mit Heftigkeit detoniren. Die Formel der Säure ist $C^{12}H^6N^8O^{12}$, welche umgesetzt werden kann in $C^{12}H^6N^6O^7 + \ddot{\ddot{N}}$, wenn die Formel für wasserfreie Säure gilt, und mit $C^{12}H^4N^6O^6 + \ddot{\ddot{N}}\dot{H}$, wenn sie die wasserhaltige Säure bezeichnet, was nicht angegeben ist.

Dumas hat, wie erwähnt wurde, eine Vergleichung des künstlichen Spiraeaöls mit dem natürlichen gemacht und hat gefunden, dass sie vollkommen identisch sind. Gehen wir zurück zum Jahresberichte 1837 S. 232, so finden wir, dass nicht allein die meisten der hier hervorgebrachten Verbindungen schon vorher von Löwig Punkt für Punkt eben so beschrieben worden sind, sondern auch dass, wie wir gesehen haben, dieselbe Theorie angewandt worden ist, welche Du-

mas Hrn. Piria anzuwenden veranlasst hat. Löwig giebt die Formel $C^{12}H^{12}O^{4}$ für die Säure, und die 12 Atome Kohlenstoff gehen durch alle seine Analysen mit höchst befriedigender Übereinstimmung zwischen Versuch und Rechnung. Wahrscheinlich sind Piria's Analysen, angestellt unter der Leitung eines so ausgezeichneten Meisters, die richtigeren, vorausgesetzt, dass es kein Irrthum ist, dass das Product vom Salicin identisch ist mit Löwig's Spiroylwasserstoffsäure und diese nicht ein dem hier erwähnten ähnlicher, aber nicht identischer Körper ist, wiewohl die auch von Löwig angeführten specifischen Verhältnisse des Kalisalzes die Identität auszuweisen scheinen.

Die Analyse des krystallisirten Salicins, welche in Piria's Vorstellung so wesentlich von Pelouze's und Gay-Lussac's Formel abweicht, veranlasste Erdmann und Marchand*), diese Analyse zu wiederholen. Folgendes ist die Vergleichung zwischen ihren Resultaten mit der Formel von Pelouze und Gay Lussac so wie der von Piria:

	Erdmann und Marchand.							Piria's
	1	2	3	4	5	P. u. G. L.	Atome	Formel
Kohlenstoff .	54,71	54,87	55,09	54,88	54,81	55,49	21	55,738
Wasserstoff .	6,39	6,33	6,32	6,35	6,37	6,38	28	6,067
Sauerstoff . .	38,90	38,80	38,59	38,77	38,82	38,13	11	38,195

Bei einem Versuch, Salicinbleioxyd mit Bleiessig, vermischt mit Ammoniak, darzustellen, fanden sie, dass aus der Zusammensetzung der Verbindung 802 bis 812 als Atomgewicht für wasserfreies Salicin hergeleitet werden konnte. Bei einem Versuch bestand die Bleioxydverbindung

*) Journ. für pract. Chemie. XV. pag. 302.

aus 36,648 Salicin und 63,352 Bleioxyd, bei e
nem anderen aus 36,79 Salicin und 63,21 Bl
oxyd, und dies stimmt ganz mit Piria's Resul
der Analyse der Bleioxydverbindung, welche co
stant zu sein scheint, überein. Daraus folgt al
dass Piria's Formel für die Zusammensetz
unrichtig sein müsse, weil alle Versuche des B
oxydgehalts im Salicinbleioxyd 2 Procent Bleiox
mehr geben, als die Rechnung voraussetzt.

Die angeführten Analysen stimmen alle da
überein, dass sie bedeutend weniger Kohlenst
ausweisen, als die Formel, und dagegen const
6,3 Procent Wasserstoff in dem wasserhaltig
Salicin, sie variiren darin nur in der dritten Zah
d. h. zwischen 6,32 und 6,39. Es scheint al
ziemlich entschieden, dass Piria's Formel u
richtig ist, auch für das wasserhaltige Salic
da sie 0,3 von 1 Procent Wasserstoff zu we
angiebt.

Erdmann und Marchand haben folge
Formel berechnet:

	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	24	54,81
Wasserstoff . .	34	6,35
Sauerstoff . . .	13	38,84,

dies giebt $2C^{12}H^{14}O^{5} + 3\dot{H}$ oder $2C^{12}H^{16}O^{6} + \dot{H}$.
Die erste Vermuthung stimmt nicht mit der Zu-
sammensetzung des Bleisalzes überein, die letzte
aber vollkommen, denn sie giebt nach der Form
$2\dot{P}b + C^{12}H^{16}O^{6}$ das folgende procentische Re-
sultat:

	Atome	Procente
Kohlenstoff . .	12	20,818
Wasserstoff . .	16	2,266
Sauerstoff . . .	6	13,617
Bleioxyd . . .	2	63,299,

$= \dot{P}b C^6 H^8 O^5$. In dem so zusammengesetzten wasserfreien Salicin sind 56,725 Procent Kohlenstoff enthalten, was sowohl von Piria's Resultat, welcher 60 Procent fand, als auch von dem von Erdmann und Marchand, welche bei der von ihnen angestellten Analyse nur 53 Procent gefunden zu haben angeben, abweicht.

Mulder hat, zufolge einer privatim mitgetheilten Angabe, ebenfalls das Salicin analysirt. Er hat gefunden, dass es beim Schmelzen kein Wasser ausgiebt. Er fand es zusammengesetzt aus:

	Geschmolzen	Bei + 100° getrocknet
Kohlenstoff . .	55,13	55,40
Wasserstoff . .	6,19	6,30
Sauerstoff . . .	38,68	38,30.

Auch dies Resultat weist weniger Kohlenstoff und mehr Wasserstoff aus, als Piria's Formel entspricht.

Diese Schwierigkeiten hat Liebig*) hinweggeräumt; er hat gezeigt, dass, wenn man das Salicin so zusammengesetzt annehme, dass es 2 Atome Traubenzucker und 1 Atom Saliretin enthalte, es aus $C^{42} H^{58} O^{22}$ bestehen müsse. Die Zusammensetzung ist dann folgende:

	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	42	55,69
Wasserstoff . .	58	6,26
Sauerstoff . . .	22	38,05.

Die beiden Saliretins, welche Piria erhalten hat, bestehen nach Liebig aus:

	1			2		
	Gef.	Atome	Ber.	Gef.	Atome	Ber.
Kohlenstoff	68,59	30	69,9	72,95	30	72,38
Wasserstoff	6,02	30	5,7	5,75	28	5,51
Sauerstoff .	25,39	8	24,4	21,30	7	22,11.

*) Annal. der Pharmac. XXX. pag. 185.

Sie unterscheiden sich durch 1 Atom Wasser. Vielleicht ist das eine das Hydrat des andern. Man kann dann annehmen, dass das Salicin enthalte:

2 Atome Traubenzucker	. =	12C + 28H + 14O.
1 Atom Saliretinhydrat	. . =	30C + 30H + 8O.
	=	42C + 58H + 12O.

Phloridzin. Erdmann und Marchand *) haben das Phloridzin analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	57,08	14	57,04
Wasserstoff . .	5,61	17	6,68
Sauerstoff . . .	37,31	7	37,28.

Auch Mulder **) hat diesen Körper analysirt. Es verlor sowohl bei + 100° als auch beim Schmelzen 7,74 bis 7,89 Procent Wasser.

	In der Luft getrocknet.				Geschmolzen.		
	Gefunden		Atome	Berechn.	Gefunden	Atome	Berechn.
Kohlenstoff	53,56	53,98	21	53,65	57,37	21	58,00
Wasserstoff	6,06	6,12	30	6,26	5,66	26	5,86
Sauerstoff .	40,38	39,90	12	40,11	36,97	10	36,14

Das Phloridzin fällt Bleiessig, und die Zusammensetzung des Niederschlags gab, bei der Annahme, dass darin 3 Atome Bleioxyd enthalten waren, das Atomgewicht des Phloridzins zu 2550. Hieraus zieht Mulder in Rücksicht auf die Zusammensetzung dieses Körpers folgende Schlüsse. Das Atomgewicht der wasserhaltigen Krystalle ist 2992,2 und der geschmolzenen 2767,2. Der Unterschied besteht in dem Gewicht von 2 Atomen Wasser, welches 7,5 Procent entspricht. Die Zusammensetzung des Bleisalzes weist den Verlust

---

*) Journ. für pract. Chemie XV. pag. 305.

**) Privatim mitgetheilt. Später publicirt in Bullet. des Sc. Phys. et Nat. en Neerlande 1839. I, 26.

von noch 2 Atomen Wasser aus. 2767,2 — 2550 = 217,2 ist nahe das Gewicht von 2 Atomen Wasser. Mulder vergleicht die Zusammensetzung des Salicins mit der des Phloridzins und findet, dass die des ersteren mit $C^{21}H^{28}O^{11}$ und die des letzteren mit $C^{21}H^{30}O^{12}$ ausgedrückt werden kann, so dass sie sich in Krystallform um 1 Atom Wasser unterscheiden, was in dem letzteren mehr enthalten ist, als in dem ersteren. Dagegen ist geschmolzenes Phloridzin = $C^{21}H^{26}O^{10}$, und also vom Salicin durch 1 Atom Wasser weniger verschieden, ohne dass darum das eine in das andere verwandelt werden könnte.

Unter dem Druck dieses Jahresberichts sind spätere, sehr wichtige Untersuchungen über das Phloridzin von Stass *) bekannt gemacht worden, aus denen ich hier, ungeachtet sie einer späteren Zeit angehören, einen Auszug liefern will, um so viel wie möglich alles, was zusammen gehört, an einem Ort zu haben.

Stass hat seine Versuche unter der Leitung von Dumas angestellt. Er giebt an, dass, wenn man das Phloridzin in kleiner Menge bereite, so bedürfe es nur der Auskochung der Wurzelrinde von Apfel- oder Birn-Bäumen mit Wasser. Wenn man es aber in grösserer Menge darstelle, so erhalte man beim Erkalten des Decocts nur sehr wenig auskrystallisirt, weil diese Wurzeln eine extractartige Substanz enthalten, die sich während des Kochens verharzt und ein rothes Harz absetzt, von dem sich dann das Phloridzin nicht mit Vortheil abscheiden lässt. Es ist daher besser,

*) Ann. de Ch. et de Phys. LXIX. p. 367.

die Wurzelrinde in einem verschlossenen Gefäss mit schwachem Alkohol bei + 50 bis 60° zu digeriren, darauf den Alkohol abzudestilliren und den Rückstand an einen kalten Ort zum Krystallisiren zu stellen. Die Krystalle sind etwas gefärbt, durch Behandlung mit Kohle und Umkrystallisirung werden sie aber leicht schneeweiss erhalten, was leicht geschieht, da es in kochendem Wasser äusserst leichtlöslich und in kaltem Wasser wenig löslich ist.

Das krystallisirte Phloridzin, bei gewöhnlicher Lufttemperatur getrocknet, gab bei den Verbrennungs-Analysen folgende Resultate:

	1	2	3	4
Kohlenstoff . .	53,8	54,0	54,2	54,1
Wasserstoff . .	6,1	6,2	6,0	6,2
Sauerstoff . . .	40,1	39,8	39,8	39,7.

Aus irgend einem Grunde, den man jedoch in der Abhandlung nicht heraus findet, hat Stass überall einen niedrigeren Wasserstoffgehalt berechnet, als er gefunden hatte. Seine Versuche scheinen sehr gut ausgeführt zu sein und stimmen auch, wie wir gesehen haben, mit denen von Mulder so vollkommen wie möglich überein. Ich werde daher, neben Stass's eigner Berechnung, auch die anführen, welche ich nach der Analyse gemacht habe, und welche folgende ist:

	Stass.		Neue Berechnung.	
	Atome	Procente	Atome	Procente
Kohlenstoff . .	32	54,2	32	54,109
Wasserstoff . .	42	5,8	44	6,073
Sauerstoff . . .	18	40,0	18	39,818.

Wir werden weiter unten sehen, wie hiernach die Zusammensetzung betrachtet werden kann.

Wird Phloridzin bis zu + 106° erhitzt, so schmilzt es, fängt dann bei steigender Temperatur an Wasser zu verlieren, und lässt allmälig eine feste Masse zurück. Bei + 130° ist es wieder erstarrt und verträgt, ohne Gewichtsveränderung und ohne Zersetzung, eine Temperatur bis zu + 200°; dann aber geräth es ins Kochen, giebt noch mehr Wasser aus und lässt einen rothen Körper zurück, der ungefähr bei + 350° anfängt zerstört zu werden. Dieser rothe Körper ist noch nicht der Gegenstand einer Untersuchung gewesen. Das Phloridzin verlor in 5 Versuchen 7,5 bis 7,9 Procent Wasser, und, so getrocknet, geschmolzen und wieder erstarrt, zeigte es sich bei der Wiederauflösung noch in allen seinen Eigenschaften unverändert erhalten.

Das völlig getrocknete Phloridzin gab bei 3 Analysen:

	1	2	3
Kohlenstoff . .	58,2	58,6	58,1
Wasserstoff . .	5,7	5,7	5,6
Sauerstoff . . .	36,1	35,7	36,3.

	Stass.		Neue Berechnung.	
	Atome	Procente	Atome	Procente
Kohlenstoff . .	32	58,6	32	58,472
Wasserstoff . .	36	5,4	38	5,668
Sauerstoff . . .	15	36,0	15	35,860.

Auch hier entspricht also die neue Berechnung besser dem Resultat der Analyse, als die nach dieser von Stass gemachte; und es zeigt sich, dass auf diese Atomenzahlen 3 Atome Wasser weggegangen sind, die 7,465 Procenten entsprechen. Das Phloridzin enthält also auch nach Stass's Versuchen 5 Mal den Sauerstoff des Was-

sers. Vergleichen wir diese Resultate von Stass mit denen von Mulder's, so wie mit denen von Erdmann's und Marchand's Analysen des getrockneten Phloridzin's, so kommen sie allerdings sehr nahe, aber sie weichen doch durch einen grösseren Kohlenstoffgehalt ab. Wenn aber die Resultate der anderen Chemiker einander so nahe kommen, als man erwarten kann, und wenn sie mit einer Formel übereinstimmen, die ein einfaches Resultat giebt, so könnte man sie nach der gewöhnlichen Methode, dass, wenn von 3 Untersuchungen 2 einander gleich sind, die dritte als weniger richtig betrachtet wird, für die richtigeren halten.

Die Formel, welche ich meine, ist folgende:

	Atome	Berechnet	Erdmann und Marchand.	Mulder.
Kohlenstoff	10	57,075	57,08	57,37
Wasserstoff	12	5,591	5,61	5,66
Sauerstoff .	5	37,334	37,31	36,97.

Das Phloridzin ist dann im trocknen Zustande $C^{10}H^{12}O^5$, mit dem Atomgewicht von 1339,26 *), und im wasserhaltigen Zustande $C^{10}H^{12}O^5 + \dot{H}$, mit dem Atomgewicht von 1451,737. Wird dies

*) Mulder fand, dass 0,275 Gr. Phloridzin-Bleioxyd, dessen Trocknungstemperatur nicht angegeben worden ist, 0,233 Bleioxyd geben, was 60,944 Procenten entspricht. Aber wenn die Verbindung aus 2 Atomen Phloridzin und 3 Atomen Bleioxyd besteht, so entspricht der Versuch einem Atomgewicht von 1274,8. Aber Mulder analysirte nicht den organischen Bestandtheil des Salzes; man kann also daraus keinen sicheren Schluss ziehen; er fand jedoch, dass das Phloridzin daraus mit unveränderten Eigenschaften durch Schwefelwasserstoff wieder ausgefällt wurde.

berechnet, so fällt die procentische Zusammensetzung folgendermaassen aus:

	Atome	Procente
Kohlenstoff . .	10	52,653
Wasserstoff . .	14	6,017
Sauerstoff . . .	6	41,330.

Dies giebt, wie man sieht, ungefähr 1 Procent Kohlenstoff weniger, als die Analysen ergeben haben; aber es setzt voraus, dass 100 Theile Phloridzin beim Trocknen 7,748 Procent Wasser verlieren, welche der Mittelzahl der Versuche entsprechen. Dabei kann man wohl fragen, ob nicht, wenn das Phloridzin nach Stass's Versuchen bei + 106° schmilzt und anfängt Wasser abzugeben, schon vorher ein geringer Wasserverlust stattfinden kann und man also auch bei dem Bestreben, ein von aller Feuchtigkeit freies Phloridzin für die Analyse darzustellen, einen geringen Bruch von dem chemisch gebundenen Wasser wegnimmt. Aber Mulder's Analyse, welche 53,56 bis 53,98 Procent Kohlenstoff gab, war mit lufttrocknem Phloridzin angestellt worden.

Haben dagegen Stass's Versuche die richtigeren Zahlen gegeben, so ist die Zusammensetzung des Phloridzins nicht so einfach. Die Lehre von den chemischen Proportionen scheint darzulegen, dass man nicht als ein einfaches organisches Oxyd ein solches annehmen dürfe, welches 15 Atome Sauerstoff enthält, und nicht weniger als 3 Atome Wasser aufnimmt. Denn, wiewohl selbst sehr ausgezeichnete Chemiker bisher die einfachen Atome in den organischen Zusammensetzungen, so wie auch die mit denselben verbundenen Basen-Atome zu multipliciren pflegten, bis sie zu den analytischen Resultaten passten, so ist dies

doch meines Erachtens nicht der rechte Weg, um zu richtigen Begriffen zu gelangen; im Gegentheil man muss dividiren, bis man zu den einfachsten, mit den Analysen übereinstimmenden Zahlen gekommen ist; und, wenn es nicht thunlich ist, so auf einfache Zusammensetzungen zu kommen, so findet einer von beiden Umständen statt: entweder ist die Analyse nicht richtig, oder es besteht der organische Körper aus 2 mit einander verbundenen organischen Oxyden, von denen eins zu mehreren Atomen in die Verbindung eingehen kann und das andere mit Wasser und unorganischen Basen verbindbar ist, ohne das erstere abzugeben. Dann hört die Möglichkeit aller Beurtheilung auf, bis der Zufall entdeckt, welche diese Oxyde sind. Sie zu vermuthen, lohnt nicht der Mühe, denn, wenn man auch zufälligerweise das richtige trifft, so giebt es doch kein Merkmal, nach dem man es als richtig anerkennen kann. Es ist sehr möglich, dass Phloridzin, Salicin, Amygdalin und andere dieser Art Pflanzenstoffe eine solche Zusammensetzung haben, und dann kommen wir vorläufig nicht näher, als zur Aufstellung des empirischen Resultats der Analyse. Ich kann nicht läugnen, dass Stass's analytische Aufstellungen ganz das Ansehen haben, Vertrauen zu verdienen.

Stass hat allerdings versucht, durch Verbindung des Phloridzins mit Bleioxyd ein genaueres Resultat zu erreichen; aber, geführt durch die Lehre von mehrbasischen Säuren, verfehlte er den Weg zur Erreichung eines anwendbaren Resultats. Er fand, dass, wenn man Bleiessig in eine kochende Lösung von Phloridzin

tropft, ohne alles Phloridzin auszufällen, man einen Niederschlag von constanter Zusammensetzung erhält, der weiss und etwas in's Gelbe ziehend ist, und welcher, nach dem Trocknen bei gewöhnlicher Lufttemperatur, bis zu + 140° erhitzt werden kann, ohne etwas am Gewicht zu verlieren. Anstatt diesen zu analysiren, erhitzte er ihn stärker, so dass Wasser wegging und das Salz bei + 160° auf ein Mal dunkelgelb wurde, und darauf analysirte er ihn, ohne jedoch zu bestimmen, wie viel Wasser davon weggegangen war. Es ist klar, dass er den Vorgang so erklärte, als verliere das Salz Krystallwasser und werde dadurch gelb. Aber dieser Wasserverlust war eine Metamorphose, und die Analyse des Products, wiewohl von wissenschaftlichem Werth, führt nicht mehr zu dem gesuchten Zweck, nämlich zum Begriff von der richtigen Zusammensetzung des Phloridzins. Die Analyse gab in 4 Versuchen:

	1	2	3	4
Kohlenstoff . .	25,4	25,3	25,26	—
Wasserstoff . .	2,1	2,1	2,18	—
Sauerstoff . . .	12,7	12,6	12,90	—
Bleioxyd . . .	59,8	60,0	59,66	59,2.

Die Berechnung davon wird:

	Stass.		Neue Berechnung.	
	Atome	Procente	Atome	Procente
Kohlenstoff . .	32	26,0	8	25,956
Wasserstoff . .	30	1,9	8	2,119
Sauerstoff . . .	12	12,9	3	12,734
Bleioxyd . . .	4	59,2	1	59,191.

Hier war also eine sehr einfache Zusammensetzung, $\dot{P}b + C^8H^8O^3$, hervorgebracht worden.

Aber Stass schloss aus dem Versuche, dass das Atom des Phloridzins aus $C^{32} H^{30} O^{12}$ bestehe und dass es sich mit 4 Atomen Bleioxyd, so wie mit 6 und 3 Atomen Wasser verbinde.

Es bleibt noch übrig, die Zusammensetzung der Bleioxydverbindung nach dem Trocknen bei $+ 120^0$ zu untersuchen und, wenn es möglich ist, eine an Bleioxyd reichere Verbindung, durch Eintropfen einer Phloridzinlösung in einen grossen Überschuss von kochendem Bleiessig, darzustellen.

Wollte man das Resultat der Analyse des Bleisalzes auf die beiden vorhergehenden Analysen anwenden, so erhält man allerdings für das krystallisirte Phloridzin $2 C^8 H^8 O^3 + 3 \dot{H}$, und für das geschmolzene $4 C^8 H^8 O^3 + 3 \dot{H}$; aber diese letzte Formel hat wenig Wahrscheinlichkeit.

Metamorphosen des Phloridzins. 1. Mit nicht oxydirenden Säuren. Verdünnte Säuren lösen das Phloridzin leicht auf. Werden sie damit bis zu $+ 80^0$ bis 90^0 erhitzt, so trübt sich die Lösung, indem ein krystallinischer Körper niederfällt, der *Phloretin* genannt worden ist. Geschieht der Versuch mit Schwefelsäure, und wird die von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt gesättigt, filtrirt und verdunstet, so erhält man einen Syrup, aus dem bald Traubenzucker anschiesst, dessen Natur von Stass auch durch die Verbrennungsanalyse bestätigt wurde.

Phloretin.

Das *Phloretin* wird krystallisirt erhalten, wenn man den eben erwähnten krystallinischen Niederschlag in Alkohol auflöst und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlässt, bei der er in feinen farblosen Blättern krystallisirt. Es schmeckt

süsslich, kann bis zu + 160° erhitzt werden ohne an Gewicht zu verlieren, schmilzt bei + 180° und wird etwas darüber zersetzt. Es ist wenig löslich in kaltem Wasser, etwas löslich in kochendem Wasser, leichtlöslich in Wein- und Holz-Alkohol, wenig leichtlöslich in Äther. Säuren lösen es leicht auf. Aus der Lösung in Essigsäure schiesst es beim Verdunsten an. Von oxydirenden Säuren wird es zerstört, Salpetersäure giebt einen rothen Körper, denselben, welcher auch aus dem Phloridzin mit Salpetersäure gebildet wird. Chromsäure verwandelt es in Ameisensäure und Kohlensäure.

Alkalien lösen es auf und nehmen, damit völlig gesättigt, einen süssen Geschmack an. Aber die Verbindung muss gegen Zutritt der Luft geschützt werden, weil sie Sauerstoff einsaugt und dadurch das Phloretin metamorphosirt wird, wobei ein orangegelber Körper entsteht, der ganz derselbe zu sein scheint, wie der welchen Alkalien mit Phloridzin hervorbringen.

Vor Zutritt von Sauerstoff geschützt kann das Phloretin-Alkali auch in aufgelöster Gestalt lange unverändert aufbewahrt werden. Das Phloretin absorbirt rasch Ammoniakgas, erhitzt sich dabei, wird anfangs flüssig und erhält sich lange flüssig; aber beim Sättigungspunkte erstarrt es zu einer krystallinischen Masse. Das Ammoniak treibt daraus kein Wasser aus, und 100 Theile Phloretin nehmen 14,18 Theile Ammoniak auf. Von flüssigem kaustischen Ammoniak wird es aufgelöst, aber aus der Lösung setzt sich bald die Verbindung in kleinen glänzenden Körnern ab, die in der Luft allmälig ihren Ammoniakgehalt ab-

dunsten lassen. Dasselbe geschieht, wenn man die Ammoniakauflösung kocht. Mit der Ammoniaklösung kann man leicht Phloretinverbindungen fällen, durch Zusatz der Salze von Mangan, Eisen, Zink, Kupfer, Blei und Silber.

Das Phloretin wurde analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden 1	2	3	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	65,9	65,4	65,7	6	65,89
Wasserstoff	5,2	5,4	5,4	6	5,35
Sauerstoff	28,9	29,2	28,9	2	28,76

Atomgewicht $=696{,}067$. Der Niederschlag, welcher aus basischem essigsauren Bleioxyd mit einer Lösung von Phloretin in Ammoniak erhalten wurde, wurde nach dem Trocknen bei $+140^0$ analysirt und aus $\dot{P}b + C^6 H^6 O^2$ zusammengesetzt gefunden. Das Silbersalz gab von 0,5 Gr. 0,133 metallischen Silbers, entsprechend 0,1428 Silberoxyd und 0,35716 Phloretin, woraus ein Atomgewicht von 3629,6 folgt, welches nahe 5 Atome Phloretin sind. Die Zusammensetzung des mit dem Silberoxyd verbundenen entsprach richtig $C^6 H^6 O^2$. Wird das Atomgewicht nach der Ammoniakverbindung berechnet, so zeigt sich, dass sie aus 1 Doppelatom Ammoniak und 2 Atomen Phloretin besteht, wiewohl sie nicht völlig gesättigt worden war, was man leicht versteht, da sie nach dem Erstarren nicht zu Pulver gerieben und aufs Neue der Einwirkung des Gases ausgesetzt wurde.

Wiewohl das nun Angeführte die Kenntniss von der Zusammensetzung des Phloretins auf einen einfachen und sicheren Fuss gesetzt zu haben scheint, so ist seine Zusammensetzung doch nicht

so, wie sie Stass angegeben hat. Er hatte zwar gefunden, dass die Analysen die Formel $C^6H^6O^2$ geben, aber durch falsche Berechnung der Analysen des Phloridzins, in welchen allen er 2 Atome Wasserstoff weniger annahm, als die Analysen wirklich angeben, konnte die Formel $C^6H^6O^2$ nicht die Verwandlung des Phloridzins in Phloretin und Traubenzucker erklären, weil immer Wasserstoff übrig blieb, daher giebt er ehrlich an, dass er in seiner Berechnung der Zusammensetzung des Phloretins genau so viel Wasserstoff abgezogen habe, wie zur Erklärung der Metamorphose erfordert werde, woraus wieder folgte, dass er 2 H von 4 Atomen $C^6H^6O^2$ abziehen musste, um $C^{24}H^{22}O^8$ übrig zu behalten, was er für 1 Atom Phloretin nahm. Wiewohl auf dieses Quantum 4 Atome Bleioxyd in dem Bleisalze gefunden wurden, so machte dieses keine Schwierigkeit; denn die Bleioxydverbindung wurde zu $4\dot{P}b + C^{24}H^{22}O^8$ angenommen und das Phloretin zur Klasse der mehrbasischen Säuren gezählt. Dies ist eins von den vielen Beispielen, wie ein unrichtiges Princip Irrthümer und Verwirrung in der Anwendung veranlasst. Dies ist nicht der erste Irrthum, der aus der Idee von mehrbasischen Säuren entstanden ist, und gewiss auch nicht der letzte. Wir wollen nun sehen, wie einfach die Metamorphose vorgeht:

4 Atome Phloretin	. . . .	$= C^{24}H^{24}O^8$
$1\frac{1}{3}$ Atom wasserfreier Traubenzucker		$= C^8\ H^{16}O^8$
	Zusammen	$= C^{32}H^{40}O^{16}$

1 Atom Phloridzin	$= C^{32}H^{38}O^{15}$
1 Atom Wasser	$= H^2\ O$
Zusammen	$= C^{32}H^{40}O^{16}$.

Stass rechnet (mit Beibehaltung seiner Verrechnung in den Wasserstöffatomen) auf folgende Weise:

1 Atom Phloretin . . . . $= C^{24}H^{22}O^{8}$
½ Atom wasserfreier Traubenzucker*) $= C^{8}H^{14}O^{7}$

1 Atom Phloridzin . . . . . . $= C^{32}H^{36}O^{15}$

Bei beiden Berechnungsweisen werden nicht weniger als 3 Atome Phloridzin vorausgesetzt. Daraus entstehen dann, mit Hinzufügung von 1 Atom Wasser, 4 Atome Traubenzucker und 3 Atome Phloretin. Ob bei dieser Metamorphose nicht noch etwas Anderes gebildet werde, scheint nicht genügend untersucht worden zu sein; geschieht dies, so ist die Berechnung ohne Werth.

Bei Betrachtung dieser Metamorphose und ihrer Ursache bietet sich eine hypothetische Ansicht dar, die vortrefflich mit dem Resultat der Analysen übereinstimmt, deren Werth aber im Übrigen dahin gestellt bleiben muss.

Wir haben gesehen, dass sich die Zusammensetzung des Phloridzins nicht in richtiger Übereinstimmung mit den Resultaten der Analyse zu einer einfachen Formel eines einzigen organischen Oxyds reduciren lässt, so dass es also wohl wahrscheinlich ist, dass es aus 2 organischen Oxyden bestehe. Wenn hier, gleichwie wir bei dem Salicin gesehen haben, das Phloretin das eine von diesen Oxyden wäre und Rohrzucker das andere, und wenn die Metamorphose darin bestände, dass der Rohrzucker durch die Säure in Traubenzucker verwandelt würde, der sich

*) Nach Peligot. Vergl. Peligot's Analyse des Traubenzucker-Bleioxyds S. 453.

nicht mehr in derselben Art von Verbindung mit dem Phloretin erhalten könnte, so findet dabei nichts anderes statt, als die gewöhnliche Metamorphose des Rohrzuckers durch Säuren, wobei das Phloretin in Freiheit gesetzt wird, gleichwie z. B. die Schwefelsäure aus der Weinschwefelsäure, wenn in dieser das Äthyloxyd zerstört wird, und die ganze Erscheinung fällt in eine ganz gewöhnliche Kategorie. Stellen wir uns vor, das Phloridzin bestehe aus:

2 Atomen wasserfreiem Rohrzucker ($C^6H^{10}O^5$) . . . $= 12C + 20H + 10O$
5 Atomen Phloretin ($C^6H^6O^2$) $= 30C + 30H + 10O$
$= 42C + 50H + 20O$.

Und für die Möglichkeit einer solchen Verbindung spricht 1) der gleiche Sauerstoffgehalt beider Oxyde und 2) das oft vorkommende Verhältniss von 2 : 5. Dann bestände das Phloridzin aus:

	Atome	Berechnet	Gefunden von Stass
Kohlenstoff . .	42	58,123	58,1
Wasserstoff . .	50	5,667	5,6
Sauerstoff . .	20	36,210	36,3.

Atomgewicht = 5523,385. Die Formel für das wasserhaltige Phloridzin wäre dann $2C^6H^{10}O^5 + 5C^6H^6O^2 + 4\dot{H}$, und der Wassergehalt = 7,532 Procent. Wird dieses mit der Zusammensetzung des Salicins, so wie mit **Mulder's** Formeln für Salicin und Phloridzin verglichen, so zeigt sich, dass **Mulder's** Formeln genau die halbe Anzahl von einfachen Atomen aufgenommen haben, und dass in die neue Formel für das Phloridzin die Elemente von 2 Atomen Wasser weniger als in die analoge Formel des Salicins

eingehen, ganz übereinstimmend mit dem, was
Mulder gefunden hat.

Wird dies nun auf das analysirte Bleisalz an-
gewandt, so kann man die da vorgegangene Me-
tamorphose auf keine einfache Weise durch blo-
ssen Wasserverlust mit dem Versuch in Harmoni
bringen. Aber Stass hat gezeigt, dass das Phlo-
ridzin mit Basen an der Luft eben so leicht ver-
ändert wird, wie das Phloretin allein, und das
die Verbindungen gelb und braun werden; welch
Einwirkung aber die Luft auf das Bleipräpar
während seiner Bereitung und Erhitzung ausübe,
kann nicht in Berechnung genommen werden.

Inzwischen muss ich bemerken, dass die
Ansicht von der Zusammensetzung sowohl de
Salicins als auch des Phloridzins mit den Analyse
und Metamorphosen sehr wohl im Einklang ste-
hen kann, ohne dennoch die völlig richtige z
sein. Ich stelle sie hier nur als eine von de
Wahrscheinlichkeiten dar, auf welche wir vermu-
then können, und welche der Gegenstand weitere
Prüfung und Vergleichung mit der analogen Zu-
sammensetzung anderer Körper werden kann.

2. *Mit Salpetersäure.* Von Salpetersäure wir
das Phloridzin in Zucker und Phloretin metamor-
phosirt, aber beide fangen an zersetzt zu werden
ein jedes nach seiner Art. Aus dem Zucker ent-
steht unter Entwickelung von Kohlensäuregas und
Stickoxydgas Zuckersäure und Oxalsäure, und aus
dem Phloretin ein dunkelbrauner, in Wasser we-
nig löslicher Körper, welchen Stass *Phloretin-
säure* genannt hat, der aber *Phloretinsalpetersäure*
heissen muss. Sie fällt aus der sauren Flüssig-
keit nieder; sie wird gewaschen, in ein wenig Al-

Phloretinsäure.

kali aufgelöst und durch eine Säure daraus wieder gefällt. Sie ist flohfarben, sammetartig, nicht krystallisirbar. Bei + 150° wird sie unter Entwickelung von Stickoxydgas zersetzt. Sie ist unlöslich in Wasser, löslich in Wein- und Holz-Alkohol. In verdünnten Säuren ist sie nicht löslich. Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit blutrother Farbe. Concentrirte Salpetersäure zersetzt sie beim Kochen, wobei sich Oxalsäure und ein wenig Pikrinsalpetersäure bildet. Sie wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden				
	1	2	3	Atome	Berechnet
Kohlenstoff .	55,2	55,4	55,60	24	54,985
Wasserstoff .	3,8	3,7	3,77	20	3,741
Stickstoff . .	5,8			2	5,306
Sauerstoff . .	35,2			12	35,968.

Von 4 Atomen Phloretin = $C^{24}H^{24}O^{8}$ sind also 4 Atome Wasserstoff weggegangen und 2 Atome Stickstoff und 4 Atome Sauerstoff hinzugekommen. Die Sättigungscapacität der Säure ist nicht ausgemittelt worden. Die Analyse ist also ohne Controlle. Man kann sich die Verbindung vorstellen als zusammengesetzt aus:

3 Atomen $C^{8}H^{6}O^{2}$.	=	$24C + 18H + 6O$
1 Atom Salpetersäure	=	$+ 2N + 5O$
1 Atom Wasser . . .	=	$2H + O$
	=	$24C + 20H + 2N + 12O$.

3. *Einwirkung der Alkalien.* Das Phloridzin verbindet sich mit Basen zu eignen Salzen, und diese können ohne Zutritt der Luft im aufgelösten Zustande beliebig lange aufbewahrt werden. In der Luft saugen sie Sauerstoff mit Heftigkeit ein, dabei werden sie zuerst gelb, dann braun, es

entsteht in ihnen eine gemischte Metamorphose des Zuckers und des Phloretins, unter dem Einflusse des Alkali's. Diese Producte der Metamorphose sind noch zu studieren. Auch hat Stass nicht untersucht, welche Verschiedenheit in dem Gange der Metamorphose bei Überschuss von Alkali entsteht und in wie weit eine genau gesättigte Verbindung sich erhält.

Er hat die Verbindungen mit Kalkerde und mit Baryterde bereitet. Wird das Phloridzin mit Wasser und Kalkhydrat vermischt, die Lösung schnell abgeschieden und im luftleeren Raume eingetrocknet, so erhält man einen gelben krystallinischen Rückstand. Die Barytverbindung wird am sichersten erhalten, wenn man eine Lösung von Phloridzin in Holz-Alkohol mit einer Lösung von Baryt in Holz-Alkohol fällt. Durch die Verbrennungsanalyse des Barytsalzes überzeugte er sich, dass das mit der Base verbundene die unveränderte Zusammensetzung des Phloridzins hatte. Die Kalkverbindung gab 15 und die Barytverbindung 30 Procent von der Base, was nach Stass's Formel für das wasserfreie Phloridzin ungefähr 2 Atomen Basis auf 1 Atom Phloridzin entspricht; und nach der Ansicht von Phloretinzucker giebt es ungefähr $2\frac{1}{2}$ Atome Basis auf 1 Atom oder 2 Atome Phloridzin auf 5 Atome Basis, deren Sauerstoff $\frac{1}{3}$ von dem des Phloridzins beträgt.

Das krystallisirte Phloridzin absorbirt 10 bis 12 Procent trocknes Ammoniakgas, wobei es anfangs schmilzt und dann zu einer farblosen Masse erstarrt. Nach der Ansicht, dass das Phloridzin $2C^6H^{10}O^5 + 5C^6H^6O^2 + 4\dot{H}$ sei, dass es 5973,3

Atomgewicht habe und 3 Atome Ammoniak aufnehme, hat man auf 100 Theile krystallisirtes Phloridzin = 10,77.

Dieses Salz wird durch die gemeinschaftliche Hinzukunft von Luft und Wasser in der Art metamorphosirt, dass es nach einander gelb, brandgelb, roth, purpurroth und am Ende blau wird. Dabei wird sehr viel Sauerstoff absorbirt. Der blaue Körper ist ein Ammoniaksalz von einer rothen Säure, die Stass *Phloridzeïn* *) nennt. Sie ist jedoch nicht das einzige, was gebildet wird, sondern es wird selbst dieser Körper weiter metamorphosirt zu einem rothbraunen, davon verschiedenen, welcher sich einmischt, so dass es schwierig ist, ihn rein zu erhalten.

Phloridzeïn.

Stass giebt als beste Art ihn einigermassen rein zu bekommen an, dass man das Phloridzin auf eine Theeschale legt, ein wenig Wasser darauf tropft und diese über einander unter eine Glasglocke stellt und unter diese zugleich auch ein Gefäss mit einer concentrirten Lösung von Salmiak, in die man zur Abscheidung von Ammoniak einmal am Tage Kalihydrat einlegt. Das Ganze wird mit Wasser abgesperrt. Auf diese Weise geht die Operation mit einer gewissen Langsamkeit vor sich. Schon nach 24 Stunden hat die Masse auf der Schale sich in eine schwarze Flüssigkeit verwandelt; man rührt sie nun wohl um, legt neues Kali in die Salmiaklösung und setzt die Glocke wieder darüber. Nach 4 bis 5 Tagen ist die Verwandlung geschehen. Man muss

*) Dieser Name ist ähnlich gebildet, wie Orceïn von Orcin, weil sie auf analoge Weise hervorgebracht werden.

sie immer unterbrechen, wenn noch unzersetztes Phloridzin übrig ist, weil nach völliger Metamorphose des Phloridzins der blaue Körper anfängt zerstört zu werden. Die Masse sieht nun wie ein schwarzer Syrup aus, der im luftleeren Raume über Schwefelsäure eingetrocknet und von überschüssigem Ammoniak befreit wird. Eine braune Rinde, welche an den Kanten diesen Körper umgiebt, ist das Product einer über den beabsichtigten Grad hinaus fortgeschrittenen Metamorphose; sie wird mit Sorgfalt weggenommen, auf welche Weise sie am leichtesten zu entfernen ist. Dann wird die Masse in der kleinsten nothwendigen Menge Wassers aufgelöst und die Lösung in eine grössere Menge von Alkohol gegossen, der das Phloridzin und eine extractartige Substanz aufnimmt, während das blaue Ammoniaksalz darin niederfällt. Dieses wird mit Alkohol gewaschen, ausgepresst und mit wasserfreiem Alkohol gekocht, um daraus die letzten Mengen der rothbraunen harzartigen Substanz auszuziehen, die in Alkohol ziemlich schwer löslich ist. Nun wird das Salz in ein wenig Wasser aufgelöst, mit sehr wenig Ammoniak versetzt und im luftleeren Raume über Kalihydrat eingetrocknet. Man erhält es als eine feste, nicht krystallisirte Masse, die bitter ammoniakalisch schmeckt, und eine purpurblaue, im zurückgeworfenen Lichte kupferrothe Farbe hat. Sie verändert sich nicht in trockner Luft und löst sich leicht in Wasser mit schön blauer Farbe.

Säuren geben in dieser blauen Lösung einen so intensiv gefärbten Niederschlag, dass er schwarz aussieht. Wird die Lösung des Ammoniaksalzes

in Wasser erhitzt, so geht Ammoniak weg und es fällt ein rother Körper nieder, der aller Wahrscheinlichkeit nach eine Verbindung von Ammoniak mit 2 oder mehreren Atomen Phloridzin ist und welcher sich in Wasser, Alkohol und Äther nicht auflöst. Von concentrirten Säuren wird das blaue Salz ohne Zersetzung aufgelöst, die Lösung ist blutroth, giebt beim Übersättigen mit Kali Ammoniak und erhält sich roth, auch wenn alles Ammoniak weggegangen ist. Das blaue Salz kann, auf dieselbe Weise wie Indigoblau, reducirt werden; es wird dann farblos, absorbirt aber wieder Sauerstoff und wird wieder blau. Thonerdehydrat färbt sich in der Lösung blau; dabei wird diese farblos und enthält freies Ammoniak.

Das blaue Salz wurde analysirt und gab folgendes Resultat:

	Gefunden		Stass's Berechnung Atome	Stass's Berechnung Procente	Neue Berechnung Atome	Neue Berechnung Procente
Kohlenstoff . .	46,1	45,7	32	46,0	32	45,938
Wasserstoff . .	6,2	6,2	50	5,8	52	6,095
Stickstoff . . .	6,2	6,8	4	6,6	4	6,649
Sauerstoff . .	41,8	41,3	22	41,6	22	41,318.

Der Unterschied in beiden Rechnungen liegt in einem Äquivalent Wasserstoff, welches Stass hier, wie überall, weniger aufgenommen hat, als die Analyse angiebt.

Das Phloridzeïn, welches aus dem Ammoniaksalze gefällt wird, empfiehlt Stass auf folgende Weise zu bereiten: Man löst das blaue Salz in sehr wenig Wasser auf, mischt eine mit vielem Alkohol verdünnte Essigsäure hinzu, aber davon nicht mehr als zur Ausfällung erfordert wird. Der Niederschlag wird gewaschen mit Alkohol,

den man immer concentrirter nimmt. Man erhält das Phloridzeïn entweder in Gestalt eines dem Orceïn ähnlichen dunkelrothen Pulvers, oder zusammengebacken, durchscheinend, roth, von glasigem, harzähnlichen Bruch. Es schmeckt schwach bitter, zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen und ohne sich zu verflüchtigen. Es löst sich etwas und mit rother Farbe in kochendem Wasser, wenig in kaltem Wasser und fast gar nicht in Weinalkohol, Holzalkohol und Äther, die kaum eine Farbe davon annehmen. Durch Chlor wird es zerstört; mit Alkalien verbindet es sich, aber die Lösung nimmt Sauerstoff aus der Luft auf und dabei verwandelt sich das Phloridzeïn in den erwähnten, rothbraunen, nicht untersuchten Körper.

Einem prüfenden Leser will es scheinen, als wäre das hier erwähnte Phloridzeïn eine Verbindung von Ammoniak mit der doppelten Quantität Phloridzeïn, entsprechend einem sauren Kalisalze; denn Essigsäure in Wasser ist schon eine schwache Säure, und Essigsäure in Alkohol treibt nicht einmal Kohlensäure aus, so dass sie bei diesem Versuch unmöglich den ganzen Ammoniakgehalt wegnehmen kann. Vergleicht man die Beschreibung des Niederschlags, der so mit Essigsäure erhalten wird, mit der Beschreibung des Niederschlags durch Salzsäure ohne Zusatz von Alkohol, welcher so tief gefärbt ist, dass er schwarz aussieht, so fällt dieses noch deutlicher auf. Inzwischen ist bloss der Niederschlag mit Essigsäure analysirt worden. Das Resultat der Analysen ist:

	Gefunden				Stass's Berechn.		Neue Berechnung.	
	1	2	3	4	Atome	Procente	Atome	Procente
Kohlenstoff . .	49,0	48,8	48,1	49,2	64	48,0	64	47,916
Wasserstoff . .	5,6	—	5,8	5,7	90	5,5	94	5,945
Stickstoff . . .	5,0	5,4	5,1	—	6	5,1	6	5,202
Sauerstoff . . .	41,4	—	41,0	—	42	41,4	42	41,137.

Um zu sehen, was hieraus werden will, müssen wir die Atomzahlen in der Analyse des Ammoniaksalzes verdoppeln; wir erhalten dann:

$= 64C + 104H + 8N + 44O.$

Wird davon abgezogen $\text{N̶H̶}^4 + \dot{\text{H̶}} = 10H + 2N + 2O,$

so bleibt die nun analysirte Verbindung übrig . . . . . $= 64C + 94H + 6N + 42O.$

Wird davon ferner abgezogen

$\text{N̶H̶}^4 + \dot{\text{H̶}}$ . . . . $10H + 2N + 2O,$

so bleibt übrig . . . . . $= 64C + 84H + 4N + 40O.$

Gehen wir nun wieder zurück zu der Atom-Zusammensetzung des Ammoniaksalzes:

$= 32C + 52H + 4N + 22O,$

und ziehen davon ab $\text{N̶H̶}^4 + \dot{\text{H̶}}$. $= 10H + 2N + 2O,$

so bleibt übrig . . . . . $= 32C + 42 + 2N + 20O,$

was gerade die Hälfte von der Zahl des ersteren Restes ist; daraus folgt also, dass beide Analysen mit einander übereinstimmen, dass aber, wenn das Phloridzeïn in Alkohol mit Essigsäure ausgefällt wird, eine Verbindung von 2 Atomen Phloridzeïn mit 1 Atom Ammoniak und 1 Atom Wasser niederfällt, und dass die Formel des Niederschlags dann ist $= (\text{N̶H̶}^4 + C^{32} H^{42} N^2 O^{20}) + (\dot{\text{H̶}} + C^{32} H^{42} N^2 O^{20})$, und die des Ammoniaksalzes in Übereinstimmung damit $= \text{N̶H̶}^4 + C^{32} H^{42} N^2 O^{20} + \dot{\text{H̶}}$.

Diese vollständige Übereinstimmung der Resultate der Analysen unter sich, welche Stass selbst nicht bemerkt hat, da sie nach seiner Art zu

rechnen sich nicht wohl vereinigen lassen, macht seiner analytischen Arbeit grosse Ehre, welche gut gemacht und angegeben ist, ohne dass durch eine theoretische Betrachtung eine Correction in den von den Versuchen gegebenen Zahlen veranlasst worden ist. Von einem Chemiker, der so auftritt, kann man viel erwarten.

Er hat ferner ein Silbersalz analysirt, erhalten durch Fällung des blauen Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silberoxyd. Der Niederschlag ist blau und nach dem Trocknen schwarz. Er verträgt nicht das Auswaschen mit Wasser, sondern er muss wohl ausgepresst werden. Auswaschen mit Alkohol scheint nicht versucht worden zu sein. Die Analyse gab:

	Gefunden		Stass Berechnung.		Neue Berechnung.	
	1	2	Atome	Procente	Atome	Procente
Kohlenstoff .	38,1	37,4	64	38,1	64	37,958
Wasserstoff . .	4,4	4,3	86	4,1	90	4,357
Stickstoff . . .	4,2	4,3	6	4,1	6	4,121
Sauerstoff . . .	28,9	30,5	40	28,9	40	31,037
Silberoxyd . . .	24,4	23,5	2	22,6	2	22,527.

Mit 86 Atomen Wasserstoff nach der von Stass gemachten Rechnung, deren Resultat jedoch von der, in der Analyse für den Wasserstoff angegebenen Zahl zu sehr abweicht, würde dieses Resultat isolirt und unerklärlich dastehen. Wird aber die Rechnung in Übereinstimmung mit dem Wasserstoffgehalt der Analyse angestellt, so ergiebt sich eine ganz normale Zusammensetzung nämlich:

2 Atome Phloridzeïn - Silberoxyd	$= 64C + 84H + 4N + 40O + 2\dot{A}g$.
2 Atome wasserfreies Ammoniak	$= 6H + 2N$
1 Atom Phloridzeïn - Silberoxyd - Ammoniak .	$= 64C + 90H + 6N + 40O + 2\dot{A}g$.

Ein Versuch über die Zusammensetzung der Bleioxydverbindung, so wie sie aus Bleiessig mit dem blauen Ammoniaksalze erhalten wird, scheint eine Verbindung von 3 Atomen Bleioxyd mit 2 Atomen Phloridzeïn auszuweisen.

Das wasserfreie Phloridzeïn ist also = $C^{32} H^{42} N^2 O^{20}$. Aber diese ist die empirische Formel. Es ist klar, dass es ein elektronegatives Oxyd enthält, verbunden mit einem anderen organischen Oxyd, das es bei der Verbindung mit Basen nicht verliert; aber wenn man auf der einen Seite einsieht, dass es auf diese Weise mit der Indigoschwefelsäure u. s. w., analog ist, so kann man die organischen Oxyde, aus denen es zusammengesetzt ist, nicht vermuthen. Es besteht aus:

	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	32	48,3195
Wasserstoff . .	42	5,1770
Stickstoff . . .	4	6,9945
Sauerstoff . . .	20	39,5090.

Was Stass für Phloridzeïn angesehen hat, ist die Verbindung von 1 Atom Ammoniumoxyd mit 2 Atomen Phloridzeïn und 1 Atom Wasser. Versucht man die Hervorbringung des Phloridzeïns nach der Idee von Phloridzinzucker mit 42 Atomen Kohlenstoff zu erklären, so zeigt schon die Zusammensetzung des blauen Ammoniaksalzes, dass davon keine Rechnung ausgehen kann. Diese weist aus, dass, wenn auch diese Idee von der Natur des Phloridzins richtig wäre, die Metamorphose durch den gemeinschaftlichen Einfluss des Ammoniaks und der Luft so eingreifend ist, dass die Atome des Kohlenstoffs nicht ihre primitive Anzahl in dem neuen Producte beibehalten.

Inzwischen verdient bemerkt zu werden, dass di von Stass gewählte Atomenzahl 32, so wie ih Multipla und Submultipla, durchweg beibehalte werden.

Regnault *) hat folgende 3 vegetabilisc Oxyde analysirt.

Mekonin. *Mekonin:*

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	62,36	10	62,30
Wasserstoff . .	5,30	10	5,10
Sauerstoff . . .	32,34	4	32,60,

welche Zusammensetzung mit der von Couërb angegebenen gleich ist. Dagegen fand er desse Angabe unrichtig, dass das Mekonin bei + 15 koche. Es fing nicht einmal sich bei + 270° a zu verflüchtigen.

Pikrotoxin. *Pikrotoxin:*

Kohlenstoff . .	60,21	60,47
Wasserstoff . .	5,83	5,70
Sauerstoff . . .	33,96	33,83,

was hauptsächlich in dem Wasserstoffgehalt vo Pelletier's und Couërbe's Analyse abweicht.

Piperin. *Piperin:*

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	72,03	72,33	34	71,94
Wasserstoff . .	6,72	6,84	38	6,56
Stickstoff . . .	4,44	4,94	2	4,90
Sauerstoff . . .	16,31	15,89	6	16,70.

Imperatorin. Das *Imperatorin* ist von Döbereiner d. J. **) analysirt worden. Er fand:

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff .	73,818	73,651	24	73,845
Wasserstoff .	6,150	6,230	24	6,028
Sauerstoff . .	20,032	20,136	5	20,127.

*) Ann. de Ch. et de Phys. LXVIII. pag. 157.

**) Archiv der Pharmacie XIII. pag. 62.

Dumas*) hat das Orcin analysirt. Dieser Körper kann mit Bleioxyd verbunden werden, und er giebt einen Niederschlag, wenn seine Lösung in essigsaures Bleioxyd getropft wird. Dieser Niederschlag enthielt in 3 Versuchen 79,6, 79,8 und 79,95 Procent Bleioxyd. Die Analyse des Bleisalzes gab:

Orcin.

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	15,75	18	15,7
Wasserstoff . .	1,14	16	1,1
Sauerstoff . . .	3,15	3	3,5
Bleioxyd . . .	79,95	5	79,7.

$= 5\dot{P}b + C^{18}H^{16}O^{3}$.

Das krystallisirte Orcin wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	57,73	58,35	18	58,8
Wasserstoff . .	6,77	6,98	26	6,9
Sauerstoff . . .	35,50	34,67	8	34,3.

Das sublimirte Orcin, welches vor der Sublimationshitze viel Wasser abgiebt, bestand aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	67,78	18	68,7
Wasserstoff . .	6,50	20	6,2
Sauerstoff . . .	25,72	5	25,1.

Das Gewicht des Gases vom sublimirten wurde durch den Versuch = 5,7 gefunden. Wenn die einfachen Volume des Radicals sich von 38 zu 2 Volumen verdichtet, und diese 2 Volumen sich bei der Verbindung mit 5 Volumen Sauerstoff von 7 zu 4 Volumen verdichtet haben, so ist das specif. Gewicht des Gases = 5,512, was um 0,188 von dem Versuch abweicht.

---

*) Annal. der Pharmac. XXVII. pag. 140.

Aus diesen Versuchen scheint zu folgen, dass das Orcin $= 2C^9H^{10} + 5O$ und das krystallisirte Orcin $= C^9H^{10}O^5 + 3\dot{H}$ ist. Aber was ist das Bleisalz? Es will scheinen, als erleide das Orcin durch die Verbindung mit der Base im Überschuss eine Metamorphose, bei der 2 Atome Wasser gebildet würden, die Dumas natürlicherweise als Wasser betrachtet, so dass das Orcin im sublimirten Zustande $C^{18}H^{16}O^5 + 2\dot{H}$ ist, und im krystallisirten $= C^{18}H^{16}O^5 + 5\dot{H}$. Es ist kein Versuch angestellt worden, um zu untersuchen, ob das Orcin aus dem Bleisalze wieder dargestellt werden könne.

Bekanntlich verwandelt sich das Orcin mit Ammoniak bei Zutritt der Luft in eine prächtig rothe Farbe, die Robiquet *Orceïn* nennt, wobei die Bestandtheile des Ammoniaks mit dem Sauerstoff der Luft zu denen des Orcins hinzutreten. Dumas fand das Orceïn zusammengesetzt aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	55,9	16	55,3
Wasserstoff . .	5,2	18	5,0
Stickstoff . . .	7,9	2	7,9
Sauerstoff . . .	31,0	7	13,0,

$= C^{16}H^{18}N^2O^4$. Eine Auflösung von Orceïn in Wasser giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen prächtig violetten Niederschlag, welcher zusammengesetzt war aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	24,6	16	24,48
Wasserstoff . .	1,8	16	2,00
Stickstoff . . .	3,5	2	3,52
Sauerstoff . . .	11,5	6	12,00
Silberoxyd . .	50,6	2	50,00,

$= \dot{A}g + C^8H^8NO^5$, woraus folgt, dass der Farbstoff ein Hydrat ist $= \dot{H} + 2C^8H^8NO^5$.

Wenn von dem Orcin	=	18C+20H+5O
durch Oxydation in der Luft abgezogen wird	=	2C+ 8H
so bleibt übrig	=	16C+12H+5O,
die mit 1 Doppelatom Ammoniak und 2 At. Sauerstoff	=	6H+2O+2N
Orceïn bilden	=	16C+18H+7O+2N.

Mag man nun annehmen, das Ammoniak sei ganz in die Verbindung eingegangen, oder es sei der Wasserstoff desselben oxydirt und nur der Stickstoff in dieselbe eingegangen, so setzt das vorhergehende Schema eine Absorption von 10 Atomen Sauerstoff aus der Luft voraus, von denen 4 Atome Kohlensäure bilden, 4 Wasser und 2 sich mit dem neuen organischen Oxyd verbinden.

Liebig*) hat durch Will eine Analyse vom krystallisirten Orcin machen lassen, deren Resultat folgendes ist:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	58,454	18	59,1
Wasserstoff . .	6,755	24	6,5
Sauerstoff . . .	34,791	8	34,4.

Es unterscheidet sich von dem der Analyse von Dumas durch 1 Äquivalent Wasserstoff weniger. Aber diese Analyse giebt $\frac{5}{8}$ Procent Kohlenstoff weniger, als der Formel entspricht, was das Vertrauen in die berechnete Formel vermindern kann; nimmt man in dieser nur einmal angestellten Analyse einen geringen Verlust von Kohlenstoff und Wasserstoff an, die durch unvoll-

*) Annal. der Pharmac. XXVII. p. 147.

kommenen Schluss entwichen sind, so stim
das Resultat besser mit Dumas's Formel als m
jener überein. Dagegen fand Liebig, dass b
der Verwandlung des Orcins in Orceïn ni
anderes entsteht, und also keine Kohlensäure g
bildet wird, daher es also klar ist, dass d
Orceïn den ganzen Kohlenstoffgehalt des Orc
enthalten muss, nämlich 18 Atome. Berech
man darnach die Zusammensetzung und vergle
diese mit der Analyse, so erhält man eine re
gute Übereinstimmung, aber mit einer klei
Abweichung in dem immer weniger sicheren Sti
stoffgehalt.

	Atome	Procente
Kohlenstoff . .	18	55,5
Wasserstoff . .	20	5,2
Stickstoff . . .	2	7,1
Sauerstoff . . .	8	32,4.

Der Verlauf der Metamorphose wird dann f
gender:

zu 1 Atom Orcinhydrat $= 18C + 26H + 8O$
kommt 1 Doppelatom Ammoniak . . . . . $= 6H + 2$
und von . . . . $= 18C + 32H + 8O + 2$
gehen auf Kosten des Sauerstoffs d. Luft ab $= 12H$
die 6 Atome Wasser bilden und zurücklassen $= 18C + 20H + 8O + 2$

wodurch diese Metamorphose zu einer einfach
Subtraction von Wasserstoff durch Oxydation
der Luft und Hinzufügung des Stickstoffs des Am-
moniaks reducirt wird.

Wiewohl die hier angegebenen Atomzahlen
sehr niedrig sind und sich also dem nähern, was

als ein einziges organisches Oxyd angenommen werden könnte, so ist es doch aus den vorhergehenden Verhandlungen über das Salicin und Phloridzin wahrscheinlich, dass Orcin und Orceïn eine grössere Anzahl von einfachen Atomen enthalten und aus mehr als einen organischen Oxyd bestehen. Dass Zucker einen Bestandtheil des Orcins ausmachen kann, ist um so wahrscheinlicher, da schon sein Geschmack so süss ist, dass dadurch der Name Orcinzucker veranlasst wurde. Aber das Orcin giebt bei der Behandlung mit verdünnten Säuren keinen Traubenzucker, sondern es bleibt unverändert, wenigstens bei mehrstündigem Kochen.

Salzsaures Thein.

Herzog*) hat gezeigt, dass Thein (und Caffein) aus einer in warmer concentrirter Salzsäure bis zur Sättigung gemachten Auflösung in grossen regelmässigen Krystallen anschiesst, die aus 86,02 Thein und 13,98 Salzsäure bestehen. Sie werden sowohl durch Wasser als auch durch Alkohol zersetzt, so dass, wenn die Lösung mit einem von diesen vermischt wird, nur Theinhydrat daraus anschiesst. Auch mit Schwefelsäure giebt das Thein ein krystallisirendes Salz, aber dieses krystallisirt weniger leicht. Diese Beobachtungen, zusammengelegt mit der Zusammensetzung des Theins und der Fällbarkeit desselben durch Gerbsäure, sprechen dafür, dass man vielleicht das Thein in die Klasse der Pflanzenbasen aufzunehmen habe.

Cetrarin.

Weppen**) hat aus einer Flechte, der Sticta pulmonacea, Cetrarin ausgezogen.

*) Annal. der Pharmac. XXVI. pag. 344.

**) Pharmac. Centralblatt. 1838. p. 177.

Gentianbitter. Dulk*) hat folgende Methode angegeben, u
aus der Enzianwurzel den bittern Stoff rein d
zustellen: Man bereitet daraus ein Alkoholext
und behandelt dieses mit Wasser, wobei H
und Gentianin ungelöst zurückbleiben. Die L
sung enthält Zucker, der durch Hefe und Gähr
zerstört wird. Die Flüssigkeit wird mit Bleizu
ausgefällt und filtrirt. Der bittere Stoff bl
dabei aufgelöst. Die filtrirte Flüssigkeit wird
zur Sättigung der freien Essigsäure mit ein we
Ammoniak vermischt und dann mit Bleiessig
fällt, wodurch der bittere Stoff mit ein we
Gummi verunreinigt niederfällt. Der Niedersch
wird durch Schwefelwasserstoff zersetzt, die L
sung eingetrocknet und der Rückstand mit Alko
behandelt, der das Gummi zurücklässt und d
bitteren Stoff auflöst. Nach Verdunstung des A
kohols im Wasserbade bleibt der bittere Stoff
Gestalt einer klaren, brandgelben, äusserst bit
schmeckenden Masse zurück. Er wird in d
Luft feucht, ist unlöslich in wasserfreiem Alkoh
löslich in wasserhaltigem Alkohol und um so me
je wasserhaltiger er ist. Er löst sich nach all
Verhältnissen in Wasser, röthet Lackmuspapi
enthält keinen Stickstoff und giebt bei der troc
nen Destillation kein Ammoniak.

Gährung und freiwillige Zerstörung organischer Stoffe. Es scheint zu dem grossen Haushaltungspl
der Natur zu gehören, dass kein organisches Ge
bilde, nachdem es einmal dem Einfluss der Leben
processe entzogen worden ist, unverändert wei
bestehen könne. Alles trägt in sich die Ursach
seiner Zerstörung. Aber wenn wir die Phänome

*) Archiv der Pharmac. XV. pag. 255.

der freiwilligen Zerstörung studiren, die wir unter dem gemeinschaftlichen Namen Gährung begreifen und in Weingährung, saure Gährung und Fäulniss eintheilen, so zeigt es sich bald, dass die organischen Oxyde höcht selten in ihrem reinen Zustande und durch die Verwandtschaften ihrer Elemente zu den Bestandtheilen der Luft und des Wassers zerstört werden. Die organischen Oxyde, welche wir mit Sorgfalt von fremden Einmengungen gereinigt haben, erhalten sich in unsern Sammlungen unverändert, wenn sie auch der Einwirkung der feuchten Luft ausgesetzt sind. Die Zerstörung tritt eigentlich erst in den Gemischen mit anderen Stoffen, womit sie in der Natur gemeinschaftlich vorkommen, ein, und da sie nicht in einer wechselseitigen Zersetzung der mit einander vermischten Körper besteht, so kann sie nur ihren Grund in dem katalytischen Einfluss haben, den sie auf einander unter Umständen ausüben, die ihre Metamorphose möglich machen. Sehr lehrreiche Versuche, welche dieses Verhalten bestätigen, sind von de Saussure*) angestellt worden. Er erhitzte Getraidekörner, Erbsen u. dergl. gerade bis zu einer Temperatur, in welcher die Keimkraft derselben eben zerstört wird, und liess sie darauf in Wasser aufquellen, so dass darin ein Zerstörungsprocess beginnen sollte. Wurden sie dann auf einen feinen Platindraht gereiht und bei $+ 16^{0}$ bis $+ 22^{0}$ in einer Atmosphäre von Sauerstoffgas, vermischt mit einem gleichen Volum Wasserstoffgas, aufgehangen, so veränderten sie innerhalb einiger Tage das Volum

*) Bibliothèque universelle de Genève. Febr. 1838. p. 380.

des Gasgemisches etwas, wiewohl unbedeuten[d] aber etwa $\frac{1}{4}$ von dem Sauerstoffgas waren in Ko[h]lensäuregas verwandelt worden, und 2,7 Proc[ent] davon waren mit der in Verwandlung begriffen[en] Körnermasse in Verbindung getreten. Das Wa[s]serstoffgas hatte an dem Phänomen keinen Theil [ge]nommen, sondern es fand sich unverändert wie[der].

Darauf stiess er die aufgeweichten Erbsen o[der] Getraidekörner zu einem dicken Brei, der [in] der Grösse von Haselnüssen in Leinwand, [mit] 2 bis 3 Maschen auf den Millimeter, eingeb[un]den und in ein gleiches Gasgemisch aufgehan[gt] wurde. Nun wurde die Absorption des Ga[ses] viel grösser, nach Verlauf von 8 Tagen wa[ren] 33 Procent von dem Sauerstoffgas in Kohlensäu[re]gas verwandelt und $\frac{1}{5}$ von dem Wasserstoffga[s] mit einer entsprechenden Menge von Sauers[toff] zu Wasser verbunden worden. Dasselbe Resu[ltat] wurde erhalten, wenn der Brei oder die gan[zen] Körner unter eine Schicht von Wasser gebra[cht] wurden, so dass die Atmosphäre nur einen [be]grenzten Zutritt zu der in Verwandlung begri[ffe]nen Masse hatte. Ganz gleiche Phänomene f[an]den statt, mit vegetabilischem Humus, in d[er] Fäulniss vorgeschrittenem Holz, thierischem H[u]mus u. s. w., sie brachten alle dieselben Wirk[un]gen hervor. Frische Stoffe, z. B. Seide, Bau[m]wolle und Sägespäne brachten sie nicht eher [her]vor, als bis sie anfingen eine Veränderung [zu] erleiden, die bei der Seide nach ein Paar Wo[chen] bei + 22° und bei der Baumwolle nach [4] bis 5 Wochen begann. Diese schönen Versuch[e] zeigen, dass bei der Zerstörung der organische[n] Materien die katalytische Kraft hauptsächlich wirkt

So lange die Atmosphäre von einer hinreichend grossen Oberfläche dieser Materie berührt wird, so bewirkt die Kraft nur die Verbindung des Sauerstoffs mit den Bestandtheilen des organischen Stoffs; ist aber die Oberfläche nicht hinreichend, um sich in einer bestimmten Zeit mit allem Sauerstoff zu verbinden, und ist der Luft auch Wasserstoff eingemischt, so wird die katalytische Kraft auch auf das Gasgemisch ausgeübt, und Wasserstoffgas und Sauerstoffgas verbinden sich zu Wasser, ganz so, als wäre eine sehr schwach wirkende Kugel von Platinschwamm darin eingeschlossen gewesen. Der Zweck der Untersuchung war zu zeigen, dass die Atmosphäre kein Wasserstoffgas enthalten kann, weil die auf der Erde in Verwandlung begriffenen Stoffe dazu beitragen würden, das etwa vorhandene Wasserstoffgas mit Sauerstoffgas zu Wasser zu verbinden.

de Saussure fand bestätigt, was schon vor ihm Faraday bemerkt hatte, dass Wasserstoffgas, dargestellt durch Oxydation von glühendem Eisen in Wasserdämpfen, sich auf diese Weise nicht mit Sauerstoff durch katalytischen Einfluss verbinden lässt und dass es sich also in einem ähnlich beschaffenen passiven Zustande befindet, den wir bei stark erhitzter Kohle, Kiesel u. s. w. kennen. Die Gase, deren Gegenwart den katalytischen Einfluss des Platins auf Sauerstoffgas und Wasserstoffgas verhindern, verhindern auch die Einwirkung des Einflusses faulender Stoffe. Auf die, welche durch den Einfluss des Platins nicht katalysirt werden, z. B. auf die beiden Kohlenwasserstoffarten, auf Kohlenoxyd, bleiben auch diese Stoffe ohne Einfluss.

Hefe. Über die Natur der Hefe sind eine Menge Ve suche von Quevenne*) angestellt worden. Ma hefe, d. h. die, welche sich in einer gähren Infusion von Malz bildet, ist nach dem Ausw schen mit Wasser eine Anhäufung von fein sphärischen oder bisweilen eiförmigen Körperch von fast gleicher Grösse, was jedoch zwisch $\frac{1}{100}$ und $\frac{1}{400}$ Millimeter variiren kann, und a denen man bisweilen kleine schwarze Punkte sie die phosphorsaure Erdsalze zu sein scheinen. Z weilen sind 2 oder mehrere Kügelchen zusa mengewachsen. Sie sind nicht absolut unlö lich in Wasser, aber die Behandlung mit viel Wasser, das immer etwas davon auflöst, be raubt sie immer mehr ihrer gährungerregend Kraft.

Feuchte Hefe, die sich mit zerriebenem Zucker in einen klaren Syrup verwandelt, löst sich dab nicht auf, die Kügelchen vermindern nur ihre Durchmesser, werden durchsichtig, aber der Zucker hat sich durch den Einfluss des Safts in Caramel verwandelt, und das Vermögen zu krystallisiren verloren. Die Hefe-Kügelchen röthen Lackmus. Alkohol zieht beim Kochen daraus Fett, Milch-säure und eine rothbraune extractähnliche Sub-stanz aus. Ausserdem erhält man daraus eine andere Säure, die mit Zinkoxyd ein anderes kry-stallisirendes Salz bildet; aber welche diese Säure ist, wurde nicht ausgemittelt. Auch wurde das braune Extract nicht weiter untersucht, als dass es durch essigsaures Bleioxyd gefällt wurde und dass dieser Niederschlag nach dem Verbrennen

*) Journ. de Pharmac. XXIV. pag. 265 und 329.

keine Spur von phosphorsaurem Bleioxyd zeigte. Die mit Alkohol ausgekochte Hefe löst sich in Schwefelsäure, Salzsäure und Alkalien unvollkommen, quillt in Essigsäure nicht auf und wird dadurch auch nicht durchsichtig. Hefe aus Traubensaft, diabetischem Harn, Beerensäften, Gemischen von Zucker mit Albumin u. s. w., ist von derselben Beschaffenheit. Jede Hefe enthält vor der Einleitung der Gährung Stickstoff, aber sie verliert ihn während der Gährung, bei der sich Ammoniak bildet. Der stickstofffreie unlösliche Rückstand bewirkt keine Gährung mehr, was man schon längst wusste. Er versuchte Flüssigkeiten zwischen + 50° und + 100° gähren zu lassen, und fand, dass dabei nichts anderes als Kohlensäuregas gasförmig entwickelt wird. Aber Alkohol werde bei dieser höheren Temperatur nicht gebildet. Er kam dabei gar nicht auf den Gedanken, dass es eine wichtige Entdeckung gewesen wäre, wenn er hätte zeigen können, welcher andere Körper dabei aus dem zerstörten Zucker gebildet wird, was aber unversucht blieb.

Terpenthinöl, Kreosot, Blausäure, Oxalsäure verhindern die Gährung auch in kleinen Quantitäten; auch Säuren, selbst Essigsäure haben in Quantitäten, wenn sie nicht Minima genannt werden können, dieselbe Wirkung; Alkalien, scheinbar, es wird von ihnen die Kohlensäure aufgenommen, bis sie sich in zweifach kohlensaure Salze umgewandelt haben, dann wird die Kohlensäure-Bildung wieder sichtbar und schreitet auf die gewöhnliche Weise fort. Im Übrigen hält er es für wahrscheinlich, dass die Hefe ein organisirter, lebender vegetabilischer Körper sei, der

wachse und sich reproducire. Cagniard de la Tour*), dessen Arbeit über denselben Gegenstand im letzten Jahresberichte angeführt wurde, hat seine Arbeit in extenso bekannt gemacht.

Turpin**) hat in einer ausführlichen Abhandlung über die Ursachen und Wirkungen der Wein- und Essiggährung die Idee entwickelt, dass die Hefe und Essigmutter u. s. w. organisirte vegetabilische Wesen seien, die sich mittelst Geschlechtsorganen und Samen in allen Flüssigkeiten fortpflanzten, in welchen für sie Nahrung vorhanden sei, und zwar mit einer Bestimmtheit, die keinen Zweifel übrig lässt, dass nicht zukünftig auch durch mikroskopische Beobachtungen bewiesen werden sollte, dass alle nicht krystallinischen Niederschläge von sphärischer, sphäroidischer, ringförmiger oder stänglicher Form, die sich progressiv in Flüssigkeiten bilden, mit Leben begabte Körper seien, die sich durch Geschlechtsverrichtungen und Samen oder Ei fortpflanzen. Wenn der Spiritus rector fehlt, so kann man fast alles beweisen, was man will.

Alkohol. Constitution desselben.

Gerhardt***) hat eine neue Ansicht von der Zusammensetzung des Alkohols, Äthers und allen davon abgeleiteten Verbindungen aufgestellt, die in folgendem besteht: die bekannte Verbindung von Chrom mit Sauerstoff und Chlor ist $= CrO^2 Cl$, das Chlor ersetzt darin das fehlende Atom Sauerstoff.

Essigsäure, $C^4 H^6 + 3 O$, besteht aus 2 Atomen Oxalsäure, wovon 1 Atom die Atome des Sauer-

*) Ann. de Ch. et de Phys. LXVIII. pag. 206.

**) Comptes Rend. 1838. 2 Sem. p. 369.

***) Journ. für pract. Chemie XIV. p. 17.

stoffs ersetzt hat durch 6 Atome Wasserstoff = $C^2O^5 + C^2H^5$; den Alkohol, $C^4H^{12} + 2O$, besteht aus 4 Atomen Kohlensäure, in welchen $\frac{3}{4}$ des Sauerstoffs, d. h. 6O, ersetzt sind durch 6H. Der Äther besteht aus 2 Atomen Oxalsäure, in welchen $\frac{5}{6}$ des Sauerstoffs, oder 5 Atome Sauerstoff, ersetzt sind durch 5 Doppelatome Wasserstoff, $2\ddot{C} = CH^5 + C\frac{H^2}{O}$. Mit dieser Spielerei hat er 37 Seiten gefüllt.

Äther.

Kane*) hat eine neue Theorie für den Äther angegeben. Er ist nicht eine Verbindung von Ätherol und Wasser, C^4H^8 mit 1 Atom $\dot{H}$, er ist nicht das Oxyd von Äthyl = $C^4H^{10} + O$, sondern er besteht aus dem Hydrür vom Atherol = $C^4H^8 + H^2$, verbunden mit 1 Atom Sauerstoff = $(C^4H^8 + H^2) + O$, gleichwie nach seiner Theorie das Ammoniak und das Ammonium Amide von Wasserstoff sind = $NH^2 + H$ und $NH^2 + 2H$, und die Salze des letzteren ein Oxyd von diesem Amid enthalten = $(NH^2 + 2H) + O$. Der Salzsäureäther ist $(C^4H^8 + H^2) + 2Cl$.

Couerbe**) glaubt, dass der Äther im isolirten Zustande und der Äther im Essigäther, Oxaläther, u. s. w., nicht einerlei Körper seien. Wenn der eine für Äthyloxyd gehalten wird, so kann der andere $C^4H^8 + \dot{H}$ sein. Diese Auslegung einer ungleichen Zusammensetzung braucht nicht richtig zu sein, wenn auch der Vordersatz es ist. Wir kennen so viele isomerische Körper mit ungleichen Eigenschaften.

*) L. and E. Phil. Mag. XIV. pag. 167.

**) Annal. de Ch. et de Phys. LXVIII. pag. 169.

Äthyl. Löwig*) hat das Äthyl isolirt. Man giesst Äthylchlorür auf Kalium in einem Destillations-Apparate, der so eingerichtet ist, dass das Destillat leicht zurückgegossen werden kann. Das Metall überzieht sich mit Chlorkalium, wodurch Wärme entsteht, durch welche das Chlorür ins Kochen geräth und überdestillirt. Die Salzkruste muss mitunter abgestossen und darauf das Destillat zurückgegossen werden. Man fährt damit fort, so lange noch Kalium übrig ist. Dann wird das destillirte Chlorür zurückgegossen, worin sich das weniger flüchtige Äthyl auflöst. Man giesst die Lösung von dem Chlorkalium ab und destillirt sie in einem ähnlich beschaffenen kleinen Apparat, wobei das Äthyl zurückbleibt und das Chlorür übergeht bei einer Temperatur, in welcher das Äthyl nicht flüchtig ist. Man kann das Äthyl auch mit Äther ausziehen, der schneller in der Luft abdunstet, als das Äthyl, wiewohl sich allmälig auch dieses verflüchtigt. Es ist ein ölartiges Liquidum, riecht eigenthümlich, schmeckt seifenartig und zugleich scharf und brennend. Es brennt mit leuchtender Flamme. Bei der Verbrennungs-Analyse mit Kupferoxyd wurde es zusammengesetzt gefunden aus: C^4H^{10}, was der Formel des Äthyls entspricht. Man kann es auch erhalten, wenn das Äthylchlorür in Gasform der Einwirkung von Kalium über Quecksilber ausgesetzt wird, wobei das Gas absorbirt wird. Es bildet sich kein beständiges Gas. Löwig verspricht eine weitere Untersuchung.

Ätherbildung. Marchand**) hat gezeigt, dass Fluorkieselgas,

*) Poggendorff's Annal. XLV. pag. 346.

**) Journ. für pract. Chemie, XIII. pag. 499.

in hinreichender Menge von Alkohol absorbirt, Äther hervorbringt.

Masson*) hat gezeigt, dass Chlorzink in Alkohol aufgelöst und damit destillirt, denselben katalytischen Einfluss auf Alkohol ausübt, wie Schwefelsäure. Anfangs geht unveränderter Alkohol über, bis der Kochpunkt der Flüssigkeit auf + 130° gestiegen ist, dann fängt die Ätherbildung an und sie dauert reichlich fort bei + 140°; während allem diesen steigt die Temperatur, der Äther geht mit Wasser über, das durch Salzsäure sauer ist, und bei + 160° kommt Weinöl, ebenfalls gemischt mit noch sauerem Wasser. Hieraus zieht er den Schluss, dass Chlorzink dieselbe Äther bildende Kraft auf Alkohol habe, wie Schwefelsäure. Dabei dürfte jedoch die kleine Einwendung zu machen sein, dass nicht eher Äther kommt, als bis das Chlorzink in basisches Chlorzink und Salzsäure zersetzt worden ist. Es entsteht dann die Frage, ob es nicht ganz einfach die Salzsäure ist, welche die Katalyse ausübt, wiewohl dabei kein Äthylchlorür gebildet wird.

Valeriansaures Äthyloxyd.

Valeriansaures Äthyloxyd ist von Grote und Otto**) dargestellt worden. Es wird erhalten, wenn man die Säure oder ein Salz davon mit Schwefelsäure und Alkohol destillirt. Aus dem Destillat, worin es enthalten ist, setzt es sich theils unmittelbar ab, theils fällt es daraus durch Wasser nieder. Gehörig von Alkohol und Wasser befreit, ist es eine farblose Flüssigkeit, die durchdringend riecht wie ein Gemisch von Aepfeln und

*) Comptes Rend. 1838, 1 Sem. 199. 2 Sem. 1100.

**) Annal. der Pharm. XXV. p. 62 und XXVII. p. 220.

Valeriana. Specif. Gewicht = 0,894 bei + 13°. Kocht bei + 133°,5. Specif. Gewicht in Gasform = 4,558. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	64,963	14	65,056
Wasserstoff . .	10,851	28	10,625
Sauerstoff . . .	24,186	4	24,321,

oder aus 1 Atom Valeriansäure $= 10C + 18H + 3O$
und 1 Atom Äthyloxyd . . $= 4C + 10H + 1O$
$= 14C + 28H + 4O.$

Wenn die Valeriansäure in Gasform besteht aus 10 Vol. Kohlenstoff, 18 Vol. Wasserstoff und 3 Vol. Sauerstoff, verdichtet, in Übereinstimmung mit der gewöhnlichen Condensation bei Säuren, mit 3 Atomen Sauerstoff, zu 2 Volumen, so wiegt

1 Vol. Valeriansäuregas = 6,4865
1 Vol. Äthyloxydgas . = 2,5809

ohne Condensation verbunden zu 2 Vol. . . . . $= \frac{9,0674}{2} = 4,5337$,
was so nahe, als man es erwarten kann, mit dem Versuche übereinstimmt.

Ätherol und Weinöl.

Marchand*) hat Analysen vom Ätherol und Ätherin gemacht. Sie wurden durch trockne Destillation von basischem schwefelsauren Äthyloxyd-Bleioxyd erhalten, welches schwefelsaures Äthyloxyd-Ätherol gab, von dem 4 Analysen die dafür angenommene Formel $\frac{1}{10}\,\mathrm{Ae}\ddot{\mathrm{S}} + \mathrm{C}^4\mathrm{H}^8\ddot{\mathrm{S}}$ bestätigten. Das Ätherol wurde daraus mit warmem Wasser abgeschieden; das Ätherin setzte sich nachher daraus ab. Beide wurden analysirt, so wie auch das nicht geschiedene Gemisch von bei-

*) Journ. für pract. Chemie XIV. pag. 8.

den, und diese Analysen stimmen alle mit der Formel C^4H^8, so dass beide Körper dieselbe relative Anzahl von Kohlenstoff- und Wasserstoff-Atomen haben. Marchand fand ferner, dass, wenn ein schwefelsaures Äthyloxyd-Doppelsalz nach Liebig's Vorschrift mit Kalk destillirt wird, zwar Weinöl erhalten werde, neben diesem aber auch ein wenig von einer sehr flüchtigen Flüssigkeit, die farblos ist, wie Sauerkraut riecht, sich in Wasser, Alkohol und Äther löst, bei + 30° kocht, sich leicht entzünden lässt und mit schwach leuchtender Flamme brennt. Sie wird durch Kalium zersetzt. Er nennt sie *Ätheron*.

Masson*) hat das Weinöl untersucht, was auf die oben angeführte Weise durch Chlorzink aus Alkohol erhalten wird; er fand, dass es aus einem flüchtigeren und einem weniger flüchtigen Theil besteht. Der erstere kocht zwischen + 30° und 40° und besteht aus C^4O^9, der letztere kocht bei + 300° und besteht aus C^4H^7. Daraus konnte kein Ätherin abgeschieden werden. Dumas, der über diese Versuche Bericht erstattet hat, erklärt, dass das Ätheron, nach den von Marchand davon angegebenen Eigenschaften, die grösste Ähnlichkeit mit dem von Masson erhaltenen flüchtigeren Product habe. Hierbei stellen sich folgende Fragen heraus: diese Formeln mit 7 und mit 9 Atomen Wasserstoff sind, wenn nicht unmöglich, doch wenigstens höchst ungewöhnlich, so dass man ihnen nur schwer Vertrauen schenken kann; es fragt sich also sehr ob sie richtig sind. Aber Dumas versichert, dass die Analysen unter

*) Comptes Rend. 1838. 2 Sem. pag. 1101.

seinen Augen in seinem Laboratorium gemacht worden seien. Er hat also eine Art von Verantwortlichkeit für ihre Richtigkeit. Die Bestätigung oder Widerlegung dieser Analysen bleiben dessenungeachtet wichtig *).

Marchand **) hat ferner den schwarzen Körper untersucht, welcher aus der, nach lange fortgesetzter Ätherdestillation rückständigen Schwefelsäure durch Wasser ausgeschieden wird. Er muss mit schwacher Kalilauge gekocht werden, um ihn von Schwefelsäure zu befreien. Er wurde von Erdmann analysirt, der 75,50 Kohlenstoff, 5,7 Wasserstoff, 3,631 Schwefel und 15,169 Sauerstoff fand, woraus er die Formel $\dddot{S} + C^{50}H^{45}O^{4}$ berechnet, aber einerseits ist die Schwefelsäure darin unwahrscheinlich und anderseits giebt die Analyse dafür $\frac{3}{8}$ Procent zu wenig.

Aldehyd. Bekanntlich setzt der Aldehyd in der Ruhe zuweilen Krystalle ab, die nicht mehr Aldehyd sind und bei deren Bildung keine Veränderung in dem flüssigen Aldehyd erfolgt. Fehling ***) hat Gelegenheit gehabt, dergleichen Krystalle bei Liebig zu untersuchen, die sich aus sehr lange aufbewahrten grösseren Quantitäten von Aldehyd,

---

*) Dumas und Liebig, welche beide das Weinöl vorher analysirt haben, fanden:

	Dumas	Liebig	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	88,52	87,72	4	87,5
Wasserstoff . .	11,42	11,60	7	12,5;

was zwar ausweist, dass die Verbindung nicht als C^4H^8 betrachtet werden kann, was aber auch keineswegs zu C^4H^7 passt.

**) Journ. für pract. Chemie XIV. pag. 16.

***) Annal. der Pharmac. XXVII. pag. 319.

der an einem Ort gestanden hatte, an welchem die Temperatur meistens unter 0° war, abgesetzt hatten. Es wurden zweierlei Krystalle gefunden, von denen die einen schon ein Paar Grad über 0° schmolzen, und die anderen sich in fester Gestalt erhielten.

Die festen Krystalle, welche die geringere Menge ausmachten, sublimirten sich, ohne vorher zu schmelzen, bei + 120°; in offener Luft erhitzt, condensirten sich die Dämpfe zu einem Rauch von mikroskopischen, schimmernden Krystallflittern. Sie haben zufolge der Analyse die procentische Zusammensetzung des Aldehyds = $C^4H^8O^2$.

Die leicht schmelzbaren Krystalle schmelzen bei + 2°, erstarren wieder bei 0°, bilden eine flüchtige Flüssigkeit, die ätherisch riecht, etwas nach Aldehyd, aber bei weitem nicht so reizend, brennend schmeckt und bei + 94° kocht, sich nicht durch Alkali verändert, und kein Ammoniakgas absorbirt. Schwefelsäure zerstört sie und schwärzt sich dabei. Auch diese hatte die Zusammensetzung des Aldehyds, nämlich $C^4H^8O^2$. Ihr Gas wiegt 4,5157, was 3 Mal grösser ist als das specif. Gewicht des Aldehyds in Gasform. Das Gas des Aldehyds wiegt 1,5317, was mit 3 multiplicirt 4,595 giebt. Die richtige Zusammensetzungsformel für Aldehyd ist aller Wahrscheinlichkeit nach = C^2H^4O und die für diese $C^6H^{12}O^3$.

Veränderungen des Acetylchlorids durch Chlor.

Regnault*) hat das Gas von Acetylchlorid,

*) Annal. der Pharmac. XXVII. pag. 84 und Ann. de Ch. et de Phys. LXIX. pag. 151. Es verdient bemerkt zu werden, dass mehrere Zahlen an beiden Orten verschieden sind und, gleichwie bei der Analyse der Pflanzenbasen, eine spätere, wenig Vertrauen erregende Correction ausweisen.

$C^4H^6 + Cl$ (Regnault's Chlorüre d'aldehydène, Jahresb. 1837 S. 321) in ein Absorptionsrohr streichen lassen, in welchen Antimonsuperchlorid enthalten war, von dem dasselbe unter Entwickelung von Wärme eingesogen wurde. Aus dieser zuletzt fest gewordenen Masse wurde durch Destillation und Behandlung mit verdünnter Salzsäure ein ölartiges Liquidum abgeschieden, welches mit dem Elaylchlorür (dem Chloräther) viele Ähnlichkeit hatte. Wurde es über wasserfreie Kalkerde abdestillirt, so gerieth es bei + 90° ins Kochen, und gab Elaylchlorür, bis der Kochpunkt bei + 115° stationär wurde. Was darauf überdestillirte, war Acetylsuperchlorid, $C^4H^6 + 3Cl$, was der Essigsäure proportional ist. Dieses bildet eine ätherartige Flüssigkeit. Specif. Gewicht = 1,442. Kochpunkt + 115°. Specif. Gewicht des Gases 4,672 bis 4,722. Nach der gewöhnlichen Berechnung fällt es zu 4,607 aus (1 Vol. Acetyl und 3 Vol. Chlor, verdichtet von 4 zu 2 Vol.) Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	18,32	4	18,29
Wasserstoff . .	2,29	6	2,24
Chlor	79,28	6	79,47.

Löst man es in Alkohol, und versetzt die Lösung mit Kalihydrat, so fällt Chlorkalium nieder, wobei sich Wärme entwickelt. Bei der Destillation geht zuerst eine sehr flüchtige Flüssigkeit über, die zwischen + 30° und + 40° kocht und deren Gas ein specif. Gewicht von 3,321 hat. Sie wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	24,89	2	25,14
Wasserstoff . .	2,19	2	2,05
Chlor	72,92	2	72,81.

Sie ist Formylchlorür $= C^2H^2 + Cl$ und besteht in Gasform aus 1 Vol. Formyl und 1 Vol. Chlorgas, verdichtet von 2 zu 1 Vol. = 3,3521 (Jahresb. 1839 S. 431). Wird das Acetylsuperchlorid weiter mit Chlor behandelt, so liefert es Salzsäure und Kohlensuperchlorid. Regnault glaubt, mit Rücksicht auf die Bildung des Formylchlorürs aus Acetylsuperchlorid, dass die rationelle Formel des letzteren $= C^4H^4Cl^4 + 2HCl$ sei. Die französische chemische Schule scheint einfache Ansichten nicht zu lieben.

Eine andere Art der Hervorbringung des Acetylsuperchlorids besteht darin, dass man Elaylchlorür mit Chlorgas sättigt, das Chlorür abdestillirt, und dann, wenn der Kochpunkt auf $+115^0$ gestiegen ist, das Superchlorid aufsammelt, indem man ungefähr $\frac{1}{5}$ von der Flüssigkeit undestillirt zurücklässt.

Wird es mit Chlor übersättigt, bis sich keine Salzsäure mehr bildet, so erhält man ein Liquidum, welches aus $C^2H^2 + Cl^2$ besteht, d. h. Formylsuperchlorür, was ein specif. Gewicht von 1,576 hat, bei $+135^0$ kocht und dessen Gas 5,738 bis 5,796 wiegt (1 Vol. Formylgas und 2 Vol. Chlorgas, verdichtet zu 1 Vol. = 5,7926). Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	14,41	2	14,55
Wasserstoff . .	1,22	2	1,18
Chlor	84,32	4	84,27.

Es ist schon vorher von Laurent dargestellt worden (Jahresb. 1839 S. 433). Aber Regnault glaubt, dass dessen Methode zur Darstellung schwerlich anwendbar sei. Mit Chlorgas bildet das Superchlorür unter dem Einfluss des Sonnenlichts

$C^2 Cl^5$, dessen specif. Gewicht in Gasform von Regnault = 8,157 gefunden wurde (1 Vol. Kohlenstoffgas und 3 Vol. Chlorgas, verdichtet zu 1 Vol., geben 8,1643). Von in Alkohol aufgelöstem Kali wird das Formylsuperchlorür unter starker Wärme-Entwickelung zersetzt, es fällt Chlorkalium nieder und Wasser scheidet einen ölartigen flüchtigen Körper ab, der $C^4 H^2 + Cl$ sein könnte, aber er ist wahrscheinlich gemischt, und er erleidet allmälig eine freiwillige Zersetzung.

Alkohol und wasserfreie Schwefelsäure.

Magnus*) hat von Neuem die krystallisirte Verbindung untersucht, die sich aus wasserfreiem Alkohol absetzt, wenn man ihn die Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure bis zur Sättigung absorbiren lässt (Jahresb. 1834 S. 333). Sie ist nicht wasserfreie Schwefelsäure, wie er früher vermuthet hatte, sondern eine Verbindung von Kohlenwasserstoff mit Schwefelsäure, deren einfachste Formel $CH^2 + \dddot{S}$ ist, die wiederum analog ist der von Regnault hervorgebrachten Verbindung (Jahresb. 1839 S. 441) mit dem Unterschied, dass Regnault's Verbindung auf jedes Atom Schwefelsäure doppelt so viel Kohlenwasserstoff, wie diese, enthielt. Bei der Auflösung dieser Verbindung in Wasser entsteht Äthionsäure, von der Magnus gezeigt hat, dass sie eine eigenthümliche Säure ist und kein Gemisch von Weinschwefelsäure und Isäthionsäure, wie Liebig vermuthet hatte. Von 4 Atomen $CH^2\dddot{S}$, die sich mit 3 Atomen Wasser verbinden, entsteht 1 Atom wasserhaltige Äthionsäure, die aus $(C^4 H^{10} O + 2\dddot{S}) + 2\dot{H}\dddot{S}$ besteht, worin das Wasser gegen

*) Privatim mitgetheilt.

Salzbasen vertauscht werden kann. Das Kalisalz, welches kein Krystallwasser enthält, wurde aus $C^4H^{10}O\dddot{S}^2 + 2\dot{K}\dddot{S}$ bestehend gefunden. Das Natronsalz und Barytsalz enthalten beide 2 Atome Krystallwasser. Die Äthionsäure verträgt nicht Kochen oder starkes Eindunsten im luftleeren Raum, sondern sie verwandelt sich dabei in wasserhaltige Isäthionsäure, wobei 2 Atome Schwefelsäure als freie Säure abgeschieden werden und $C^4H^{10}O\dddot{S} + \dot{H}\dddot{S}$ übrig bleibt.

Wenn die Salze von Natron und Baryt 2 Atome Wasser enthalten, die sich daraus nicht entfernen lassen (das Natronsalz verträgt + 150°, ohne etwas Wasser abzugeben), so entsteht die Frage, ob nicht auch Wasser in dem Kalisalze enthalten sei? Verhält sich dies so, so hat die Säure eine ganz andere Zusammensetzung. Die Krystalle aus dem wasserfreien Alkohol sind wasserfreie Äthionsäure $= C^2H^4\dddot{S}^2$, und das Wasser verbindet sich mit der Hälfte der Schwefelsäure zu wasserhaltiger Äthionsäure $C^2H^4\dddot{S} + \dot{H}\dddot{S}$, worin das Wasser gegen Salzbasen vertauscht wird, z. B. zu $C^2H^4\dddot{S} + \dot{K}\dddot{S}$, von dem dann 2 Atome des Kalisalzes sich mit 1 Atom Krystallwasser verbinden, was allerdings weniger gewöhnlich, aber nicht ohne Beispiel ist. Die Salze von Natron und Baryt enthalten dagegen auf 1 Atom Salz 1 Atom Krystallwasser. Bei der Verwandlung der Säure in Isäthionsäure durch Kochen wird 1 Atom Isäthionsäure aus 2 Atomen Äthionsäure gebildet, dadurch, dass 2 Atome wasserhaltiger Schwefelsäure abgeschieden und durch 2 Atome Wasser ersetzt werden, von denen das eine sich mit dem organischen Bestand-

theil zu $C^4H^{10}O$ verbindet und das andere das Hydratwasser der Säure wird. Welche von diesen Erklärungen die richtige sein mag, ist unmöglich jetzt zu entscheiden.

Producte der Fäulniss. Quellsäure.

Barruel*) hat ein Mineralwasser von Roanne im Dep. Loire untersucht. Die hauptsächlichsten Bestandtheile desselben sind quellsaures Eisenoxydul und quellsaure Kalkerde.

Torf.

Der Torf ist in Betreff seiner elementaren Bestandtheile durch Verbrennung mit Kupferoxyd von Regnault**) und von Mulder***) analysirt worden (Siehe die Tabelle pag. 571).

Aus diesen Analysen folgt also, dass die Torfgebilde, wenigstens in einigermaassen einander ähnlichen Klimaten, auf das Genaueste dieselbe Grundmischung haben und also wahrscheinlich auch dieselben Arten von näheren Bestandtheilen in ungefähr gleichen Proportionen enthalten. Da aber Lampadius gezeigt hat, dass Quellsäure und Quellsatzsäure in den Torfarten enthalten oder doch durch Kochen mit Alkali aus ihnen ausgezogen werden können, und diese Säuren auch Stickstoff enthalten, so will es scheinen, als wäre bei diesen Analysen der Stickstoff übersehen und dem Sauerstoffgehalt beigerechnet worden.

Mulder****) hat aus den beiden friesländischen Torfarten, von denen die eine sich in und unter dem Wasser, die andere weit losere über dem Wasser erzeugt hatte und über seiner Oberfläche

---

*) Journ. de Chem. med. 2 Ser. IV. pag. 227.

**) Annal. der Pharmac. XXV. pag. 270.

***) Bullet. des Sc. Phys. et Nat. Neerlande I, pag. 134.

****) Privatim mitgetheilt.

Torf von	Regnault			Mulder		
	Vulcaire, bei Abbeville.	Long, bei Abbeville.	Champ de Feu, bei Framont.	Friesland. Compacter Torf.	Friesland. Torf über der Erde.	Holland.
Kohlenstoff	60,40	60,89	61,05	59,42	60,41	59,27
Wasserstoff	5,96	6,21	6,45	5,87	5,57	5,41
Sauerstoff	83,64	32,90	32,50	34,71	34,02	35,32
Asche v. 100 Th. Torf	5,58	4,61	5,33	3,80	0,91	14,25

eine erhöhte Schicht bildete, die darin vorkommenden Harze besonders ausgezogen.

Harz aus dem compacten Torf. Dieser Torf enthält wenigstens 4 Harze, von denen 2 in kaltem Alkohol löslich sind und dadurch getrennt werden können, dass das eine elektronegativ und mit essigsaurem Bleioxyd ausfällbar ist. Wir wollen dieses Alphaharz und das andere Betaharz nennen. Das dritte, das Gammaharz, wird durch kochenden Alkohol ausgezogen, und das vierte, das Deltaharz, durch Petroleum. Diese beiden sind indifferent. Die Analysen dieser Harze gaben folgende Resultate:

	α.				β.		
	Gefunden	Atome	Berechn.	Proc.	Gefunden	Atome	Berechn.
Kohlenstoff .	57,33	50	57,77	73,20	77,37	77	77,21
Wasserstoff .	7,81	80	7,55	9,57	10,98	134	10,97
Sauerstoff . .	13,44	9	13,61	17,23	11,65	9	11,82
Bleioxyd . .	21,42	1	21,07	—	—	—	—

	γ.			δ.		
	Gefunden	Atome	Berechnet	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	79,12	104	79,32	80,77	131	80,60
Wasserstoff . .	11,94	188	11,70	12,15	242	12,15
Sauerstoff . . .	8,94	9	8,98	7,08	9	7,25.

Das Atomgewicht des elektronegativen Harzes ist 6615,43. Die Berechnung nach 9 Atomen Sauerstoff für jedes Atom von diesen Harzen ist vielleicht nicht recht wahrscheinlich; aber bei so hohen Atomgewichten ist es sehr oft leicht, durch eine geringe Umrechnung zu einem wahrscheinlicheren Resultat zu gelangen, das eben so gut mit den gefundenen Zahlen übereinstimmt. Wenn jedes von diesen Harzen 1 Atom Wasser enthalten hat, so kommen wir wieder auf die für die Harze gewöhnlichere Form von 4 Atomen Sauerstoff und

2 Atomen Harz auf 1 Atom Wasser, wobei jedoch die Kohlenstoffatome gerade Zahlen werden müssten, was immer auf solche Decimale fällt, auf welche unsere Beobachtungsfehler eintreffen. Inzwischen hat Mulder seine Ansicht mit der Bemerkung zu bestätigen gesucht, dass, wenn die Formel des Alphaharzes von der den folgenden abgezogen werde, von dem Betaharz 9 C^5H^6, von dem Gammaharz 18 C^5H^6, und von dem Deltaharz 27 C^5H^6 übrig bliebe. Welchen Werth diese Bestimmung haben kann, ist vor der Hand nicht möglich zu beurtheilen. Mulder glaubt, dass diese Multiple von C^5H^6 Basen repräsentiren könnten.

Harz aus dem über der Erde gebildeten Torf. Dieser Torf enthält 2 Harze, von denen das eine, das Alphaharz, elektronegativ ist und, nach der Verbindung mit Bleioxyd berechnet, 3503 Atomgewicht hat, und das andere, das Betaharz, indifferent ist, sich aber mit Schwefelsäure verbindet.

Das Alphaharz wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	76,20	35	75,89
Wasserstoff	10,21	56	9,92
Sauerstoff	13,59	5	14,19.

Das darnach berechnete Atomgewicht ist = 3524,7.

Das Betaharz wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Allein.				Verbunden mit Schwefelsäure.		
	Gefunden		Atome	Berechnet	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	80,44	80,76	45	80,68	76,30	90	76,19
Wasserstoff	12,48	12,62	84	12,29	11,91	168	11,61
Sauerstoff	7,08	6,62	3	7,03	6,46	6	6,65
Schwefelsäure	—	—	—	—	5,33	1	5,55.

Die Verbindung mit Schwefelsäure ist also =
$+ 2C^{16}H^{34}O^{5}$.

Producte der trocknen Destillation. Holzgeist.

Über den Holzgeist sind verschiedene Arbeit[illegible] vorgenommen worden, welche zum Zweck hab[illegible] die Ursache der verschiedenen analytischen Re[illegible] sultate auszumitteln, die bei der Analyse dies[illegible] Körpers erhalten wurden, einerseits bei den Ve[illegible] suchen von Liebig und andererseits von Dumas sowie von Peligot. Eine Arbeit hierüber vo[illegible] Leopold Gmelin *) hat gezeigt, dass der Holz[illegible] spiritus aus verschiedenen Fabriken von ungleich[illegible] Mischung erhalten wird, dass Dumas's Holzgei[illegible] allerdings der Hauptbestandtheil davon ist, da[illegible] er aber auch andere flüchtige Flüssigkeiten ent[illegible] hält, die höchst ähnlich dem Holzalkohol sind, die aber doch nicht dieselbe Zusammensetzung haben. Aus einem von Paris erhaltenen Holz[illegible] spiritus konnte Gmelin eine Flüssigkeit abschei[illegible] den, die die Zusammensetzung und Eigenschaften des Acetons hatte, von dem sich auch eine klein[illegible] Menge in dem Holzspiritus von Wattwyl zu erkennen gab, demselben, aus dem Liebig den von ihm analysirten Körper erhalten hatte. Aber in diesem Holzspiritus fand Gmelin auch eine andere flüchtige Flüssigkeit, die mittelst Chlorcalcium auf die Weise abgeschieden werden konnte, dass, nachdem die spirituöse Flüssigkeit mit Chlorcalcium gesättigt worden war, $\frac{1}{3}$ im Wasserbade davon abdestillirt wurde, das, mit einer geringeren Menge Chlorcalcium versetzt, sich in 2 Schichten trennte, nämlich in eine schwerere Lösung von Chlorcalcium in Holzalkohol und in eine dünnflüssige

*) Annal. der Pharmac. XXV. pag. 47.

Flüssigkeit. Beide zusammen wurden mit Chlorcalcium im Überschuss versetzt und 24 Stunden in Ruhe gelassen. Das Salz quoll darin unter Entwickelung von Wärme auf und sog die ganze Flüssigkeit ein. Die Hälfte davon wurde im Wasserbade abdestillirt, analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

	Gmelin.	Liebig.
Kohlenstoff	54,77	54,75
Wasserstoff	10,12	10,93
Sauerstoff	35,11	34,32

Gmelin nennt diese Flüssigkeit *Lignon*. Sie hatte vor der Rectification über Chlorcalcium 0,83605 specif. Gewicht bei + 12°,5, und kochte bei + 61°,5. Nach der Rectification war der Kochpunkt auf + 58°,75 gefallen und das specif. Gewicht auf 0,8490 bei + 15° gestiegen. Geschmack und Geruch waren gewürzhaft ätherartig. Aus den oben angeführten Kennzeichen ist es offenbar, dass diese Flüssigkeit dieselbe ist, welche reichlich gemischt mit Holzgeist bei der Destillation von Birkenholz erhalten wird, und welche, ohne in Betreff ihrer Eigenschaften vollkommen mit Dumas's und Peligot's essigsaurem Methyloxyd übereinzustimmen, durch Kalkhydrat doch allmälig in Essigsäure, die sich mit dem Kalk verbindet, und in Holzalkohol zersetzt wird.

Lignon.

Weidmann und Schweitzer*) haben aus dem Holzspiritus ungefähr auf gleiche Weise, wie Liebig, eine spirituöse Flüssigkeit erhalten, die sie *Xylit* nennen, und eine andere, die sie für Reichenbach's Mesit halten. Der Xylit kocht

Xylit.

*) Poggendorf's Annal. XLIII. pag. 610.

bei + 60°. Sein specif. Gewicht ist nicht angegeben. Er mischt sich mit Wasser in allen Verhältnissen, und sein Gas hat 2,264 specif. Gewicht. Der Mesit hat 0,808 specif. Gewicht (bei einer nicht angegebenen Temperatur), kocht bei + 63° und sein Gas hat 2,873 specif. Gewicht. Er mischt sich mit Wasser in nicht geringerem Verhältniss, als 3 Wasser mit 1 Mesit. Der Xylit giebt mit Schwefelsäure dieselben Verbindungen, die man aus dem Holzgeist erhält, auch mit Oxalsäure und Schwefelsäure. Der Mesit giebt weit weniger deutlich ähnliche Producte und die Schwefelsäure-Verbindung davon, welche nach der Ausfällung der Schwefelsäure mit kohlensaurem Baryt übrig bleibt, scheint nicht saures schwefelsaures Methyloxyd zu sein, wiewohl bei der Destillation derselbe ölartige Körper (von dem weiter unten) erhalten wird, wie mit Holzspiritus. Die Analysen scheinen fast dieselbe procentische Zusammensetzung auszuweisen:

	Xylit.			Mesit.		
	Gefunden	Atome	Berechnet	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff .	53,83	6	54,24	54,64	6	54,64
Wasserstoff .	10,97	14	10,32	9,97	13	9,66
Sauerstoff . .	35,19	3	35,43	35,38	3	35,77.

Es scheint ziemlich offenbar zu sein, dass das, was hier den Namen Xylit erhalten hat, ein Gemisch von Mesit mit wenig Holzalkohol gewesen ist, welcher den Mesit um so viel leichter löslich macht, dass nicht eher als bis 3 Theile Wasser, die den Mesit allein lösen, hinzugekommen sind, etwas abgeschieden wird, so wie auch dass dieser Mesit und Gmelin's Lignon ein und dieselbe Flüssigkeit sind. Aber was diese Flüssigkeit ist, lässt sich nicht so leicht ausrechnen. Um aus

1 Atom Essigsäure und 3 Atomen Methyloxyd zusammengesetzt zu sein, enthält sie offenbar zu wenig Sauerstoff, da diese die Formel $C^{10}H^{24}O^{6}$ geben, was wiederum 50 Procent Kohlenstoff entspricht. Wollte man aber das nicht unmögliche Verhältniss annehmen, dass diese Flüssigkeit auf 3 Atome Methyloxyd 1 Atom essige Säure ($C^{4}H^{6}+2O$) enthalte, so kommt die procentische Zusammensetzung den Analysen sehr nahe, sie setzt jedoch nicht völlig 54 Procent Kohlenstoff voraus. Das specif. Gewicht des Gases vom Mesit passt nämlich wohl zu 1 Vol. Essigsäure und 3 Vol. Methyloxyd, die sich von 4 auf 3 verdichtet haben, wonach das specif. Gewicht = 2,78 ist, aber es ist klar, dass dieser Gegenstand durch neue Versuche ausgemittelt zu werden verdient.

Katalyse der Methylverbindungen. Methol.

Weidmann und Schweitzer haben ferner bei dem Holzgeist und den Methylverbindungen eine Neigung beobachtet, bei der Destillation katalysirt zu werden und einen öläbnlichen Körper hervorzubringen, den sie untersucht und *Methol* genannt haben. Wird 1 Theil Holzalkohol mit 1 Theil concentrirter Schwefelsäure destillirt, so geht anfangs ein wenig Holzalkohol über, dann folgt unter Entwickelung von schwefliger Säure ein ölartiges Liquidum, Essigsäure und am Ende ein wenig schwefelsaures Methyloxyd. Mit 4 Theilen Schwefelsäure wird dieses Öl nicht erhalten, sondern ein Gemisch von schwefelsaurem und essigsaurem Methyloxyd, Wasser, Essigsäure und schwefliger Säure. Mit 10 Theilen Schwefelsäure erhält man beinahe reines schwefelsaures Methyloxyd, wiewohl die Schwefelsäure gleichzeitig zer-

setzt wird in schweflige Säure, während in der Retorte eine schwarze Masse zurückbleibt.

Der öläbnliche Körper, das Methol, ist dunkelgelb. Man schüttelt es mit Kalilauge, um schweflige Säure daraus auszuziehen und destillirt es darauf über kaustische Baryterde. Was zuerst übergeht, enthält ein wenig Holzalkohol und wird für sich genommen. Das darauf folgende ist farblos und wird weggenommen, wenn das Übergehende sich zu färben anfängt. Das zuletzt Übergehende ist gelb gefärbt. Das Methol ist farblos, kocht bei + 175° und hat im Übrigen alle die Eigenschaften, die dem Öl zukommen, welches Kane aus dem rohen Holzspiritus abgeschieden und analysirt hat (Jahresb. 1838 S. 334). Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	83,93	20	84,18
Wasserstoff . .	10,47	30	10,32
Sauerstoff . . .	5,60	1	5,50,

was auch mit dem Resultate von Kane's Analyse übereinstimmt.

Wird oxalsaures Methyloxyd mit Wasser behandelt, besonders in der Wärme, so bildet sich eine Lösung von Oxalsäure, während ein Öl abgeschieden wird, das in Betreff seiner Eigenschaften dem Methol gleicht. Kein Holzalkohol wird gebildet. Dieser öläbnliche Körper hat ein specif. Gewicht von nahe 1,0. Seine Zusammensetzung ist verschieden von der des Methols, nämlich:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	80,51	20	80,86
Wasserstoff . .	13,94	42	13,85
Sauerstoff . . .	5,55	1	5,28.

Formomethylal.

Dumas*) hat eine von Kane (Jahresb. 1838 S. 338) unter dem Namen Formal angegebene und analysirte Verbindung analysirt. Er nennt sie *Formomethylal* = $3 \frac{2}{6} \text{Me} + \frac{2}{2} \text{F}$, und er hat dabei in Rücksicht auf die Zusammensetzung und das specif. Gewicht in Gasform dasselbe Resultat wie Kane erhalten. Dumas hat das specif. Gewicht davon in Gasform ungewöhnlich gefunden, indem es $\frac{1}{6}$ von der Summe aller einfachen Volumen ausweist. Aber es sind ganz einfach, wie ich in dem erwähnten Jahresberichte gezeigt habe, 1 Vol. Formylsäure und 3 Vol. Methyloxyd von 4 auf 3 Vol. verdichtet worden, wobei also die Verdichtung von dem Volum der Formylsäure ausgemacht wird und die Verbindung ein eben so grosses Volum hat, als das darin enthaltene Methyloxydgas.

Malaguti**) hat jedoch mit grosser Wahrscheinlichkeit angegeben, dass das Formomethylal nicht aus 1 Atom Ameisensäure und 3 Atomen Methyloxyd bestehe, weil man daraus nicht mehr Ameisensäure ausziehen könne, als $\frac{1}{2}$ Atom entspricht. Er hält es für ein Gemisch von ameisensaurem Methyloxyd und einem anderen Körper, den er Methylal nennt, und welcher durch Destillation abgeschieden werden kann. Wird die Destillation fractionirt, so enthält das zuerst übergehende das meiste ameisensaure Methyloxyd mit sehr wenig Methylal, worauf endlich das Methylal mit sehr wenig ameisensaurem Methyloxyd übergeht. Das Methylal wird rein erhalten, wenn man das Formomethylal in einer verschliessbaren Flasche

*) Annal. der Pharmac. XXVII. pag. 135.

**) Comptes Rendus. 1838. 2 Sem. p. 491.

mit dem $1\frac{3}{4}$ fachen Volum Wasser vermischt und, nachdem es sich darin aufgelöst hat, sehr wenig trocknes Kalihydrat hinzusetzt. Es entsteht dann eine heftige Einwirkung, bei der das ameisensaure Methyloxyd zersetzt wird, und das Methylal sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit abscheidet. Dieser Körper hat folgende Eigenschaften: Er ist eine klare, farblose Flüssigkeit, die wie Formomethylal riecht, bei + 17° ein specif. Gewicht von 0,8551 hat und in Gasform 2,645 wiegt, bei + 42° unter 0'',761 Druck kocht, und aus $C^3 H^8 O^2$ besteht. Unter dem Einfluss von oxydirenden Reagentien giebt sie Ameisensäure. Sie löst sich in 3 Theilen Wasser und nach allen Verhältnissen in Alkohol und Äther. In Gasform wird sie von 13 Vol. ausgemacht, verdichtet zu 2, wonach das berechnete specif. Gewicht = 2,642 ist.

Verbindungen von Methyloxyd mit Säuren, behandelt mit Chlor.

Malaguti *) giebt ferner an, dass er bei der Behandlung des essigsauren Methyloxyds mit Chlor ganz andere Resultate erhalten habe, als Laurent (Jahresb. 1839, S. 431) beschrieben hat. Es wird Salzsäure entwickelt und diese begleitet von einem flüchtigen Stoff, der einen stechenden Geruch besitzt. Die durch Chlor veränderte Flüssigkeit hat keinen fixen Kochpunkt, wird durch Destillation zersetzt und giebt mit Alkali sowohl Ameisensäure als auch Essigsäure. Die Analyse dieser Flüssigkeit gab:

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	25,50	26,48	6	25,58
Wasserstoff . .	3,11	3,13	8	2,78

*) Comptes Rendus. 1838. 1 Sem. pag. 696.

	Gefunden		Atome	Berechnet
Sauerstoff . .	23,19	22,33	4	22,34
Chlor	47,75	48,02	4	49,33.

Malaguti betrachtet diese analytischen Angaben nicht als entscheidend. Sie können übereinstimmen mit der folgenden Formel (worin F Formyl und A Acetyl bedeutet) = F€l³ + 2F̈) + (A€l³ + 2Ä), worin die in der Analyse ausgesetzte Anzahl von Atomen 3 Mal enthalten ist.

Benzoësaures Methyloxyd wird durch Chlor in eine Verbindung von $\frac{14}{10}$Bz€l³ + 2$\frac{14}{10}$B̈z verwandelt. Das oxalsaure Methyloxyd bringt einen Körper hervor, den Wasser in Oxalsäure, Kohlenoxyd und Chlorwasserstoffsäure zersetzt. Das schwefelsaure Methyloxyd giebt wasserhaltige Schwefelsäure und ein Paar Verbindungen von Kohlenstoff mit Chlor. Auch über diese Verbindungen dürften in Zukunft ausführlichere Versuche erwartet werden können.

Essiggeist.

Ich führte im vorigen Jahresberichte S. 479 die vorläufig mitgetheilten summarischen Angaben von Kane's Versuchen über das Aceton, oder den Essigalkohol, und die davon hergeleiteten Verbindungen an. Diese Arbeit ist nun herausgekommen*) und ich will hier über den Inhalt derselben Bericht erstatten. Ich habe im vorhergehenden Jahresberichte S. 481 erwähnt, dass Kane die Namen für die neuen Verbindungen von Mesit hergeleitet habe, eine Herleitung, die nicht gut gewählt zu sein scheint, theils weil Reichenbach's Mesit nicht Essigalkohol ist, theils weil die Namen lang werden und wenig wohlklingend

*) Poggendorff's Annal. [illegible] pag. 473.

sind, z. B. *Mesitic-Alkohol* (Aceton), Mesitylèn, Mesityl, Mesityloxyd, weshalb ich mich berechtigt zu halten glaubte, die Benennung des Radicals dieser Verbindungen in Önyl zu ändern, eine Benennung, die ich hier in Anwendung bringen werde. Diese Arbeit ist von grossem theoretischen Werth, aber sie scheint weniger als eine vollständige Abhandlung betrachtet werden zu müssen, denn als ein einigermassen ausführlicher Entwurf zu der Arbeit über das ganze Gebiet, wodurch Kane vorläufig nur sein Prioritätsrecht festzustellen gesucht hat. Die Eigenschaften der neuen Körper sind darin sehr dürftig ausgemittelt und so gut wie nur blos im Vorbeigehen berührt, während verschiedene Zusammensetzungsformeln nach bloss zur Hälfte ausgeführten Analysen aufgestellt worden, deren Zahlenresultate oft von der Formel mehr oder weniger abweichend sind.

Aus dem, was ich im vorhergehenden Jahresberichte angeführt habe, ist es bekannt, dass der Essigalkohol aus $C^6H^{12}+2O$, $=2C^3H^6O$, besteht, dass bei einer seiner Metamorphosen 2 Atome Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff aus der Verbindung treten und $C^6H^{10}+O$ zurücklassen, was einen eignen, dem Äthyloxyd und Methyloxyd ähnlichen, ätherartigen Körper ausmacht. Wir nennen das Radical C^6H^{10} *Önyl* und das Oxyd $C^6H^{10}+O$ *Önyloxyd* (Kane's Mesityl und Mesityloxyd oder Mesityläther).

Önyloxyd.

Önyloxyd, $C^6H^{10}+O$, wird zwar durch Schwefelsäure aus Essigalkohol hervorgebracht, aber in gebundener Form, woraus es nicht abgeschieden werden kann, ohne eine Metamorphose zu erleiden; man erhält nämlich schwefelsaures

Önyloxyd, bei dessen Destillation in höherer Temperatur der Sauerstoff mit 2 Atomen Wasserstoff in Gestalt von Wasser mit der Schwefelsäure verbunden zurückbleibt, während eine sauerstofffreie ölartige Flüssigkeit überdestillirt, die weiter unten unter dem Namen Önöl erwähnt werden soll, die jedoch immer von ein wenig unzersetztem Önyloxyd begleitet wird. Aber diese Bereitungsmethode des Önyloxyds lohnt nicht der Mühe.

Als katalysirenden Körper wendet man daher vortheilhafter Salzsäure an, wiewohl es damit sehr langsam geschieht. Um die Katalyse von einigen Unzen wasserfreien Essigalkohols zu vollenden ist es erforderlich, mehrere Tage lang wasserfreies Salzsäuregas in dasselbe einströmen zu lassen. Der Essigalkohol saugt dasselbe begierig ein und nimmt dabei eine braune Farbe an. Damit gesättigt, bildet er eine dicke, dunkelbraune Flüssigkeit, die unreines Önylchlorür ist, welches durch Waschen mit Wasser von Salzsäure befreit, und in Alkohol aufgelöst wird; die Lösung wird mit kleinen Portionen Kalihydrat versetzt, bis sie schwach alkalisch ist, und mit der 6 bis 8 fachen Gewichtsmenge Wassers vermischt, wodurch das, durch die Auswechselung des Chlors gegen den Sauerstoff des Kalis, neugebildete Önyloxyd niederfällt, während Chlorkalium in der Lösung zurückbleibt. So erhalten bildet das Önyloxyd eine gelbliche, öláhnliche Flüssigkeit, die mit Wasser von anhängender Mutterlauge befreit, mit Chlorcalcium getrocknet und destillirt wird, wobei im Anfange der Destillation ein wenig wiedergebildeter Essigalkohol zugleich übergeht, der vorher abgenommen wird. Die Flüssigkeit wird dann dem

grösseren Theile nach abdestillirt aber nicht ganz, weil dann eine Portion von einem weniger flüchtigen, nicht sauerstoffhaltigen Körper zurückbleibt, derselbe, welcher bei der Destillation des Essigalkohols mit concentrirter Schwefelsäure gebildet wird, und welchen wir Önol nennen.

Das Önyloxyd, auf diese Weise bereitet, hat folgende Eigenschaften: Es bildet eine klare, farblose, öläbnliche Flüssigkeit, riecht gewürzhaft und dem Pfeffermünzöl etwas ähnlich, kocht bei $+120^{0}$, brennt mit leuchtender, weisser, etwas russender Flamme, ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	73,60	6	73,88
Wasserstoff . .	10,59	10	10,05
Sauerstoff . . .	15,81	1	16,07.

Atomgewicht = 621,026. Es ist also vollkommen isomerisch mit Fremy's Metaceton (Jahresb. 1837 S. 333), von dem es sich jedoch bestimmt durch seine geringere Flüchtigkeit unterscheidet, denn das Metaceton kocht bei $+84^{0}$.

Das Önyloxyd unterscheidet sich von dem Äthyloxyd und Methyloxyd darin, dass es, so weit bis jetzt gefunden ist, mit Sauerstoffsäuren keine neutrale Verbindungen bildet, sondern alle können mit Basen zu Salzen verbunden werden, in welche dann das Önyloxyd mit eingeht. Dagegen giebt das Radical desselben Ätherarten mit Salzbildern.

Önylchlorür.

Önylchlorür, $C^{6}H^{10}Cl$, wird auf die bei der Bereitung des Önyloxyds angeführte Weise nicht völlig rein erhalten, zumal es bei der Destillation immer eine Zersetzung in Essigalkohol und Önol, das sauerstofffreie ölartige Product, erleidet.

Die beste Bereitungsmethode desselben ist, dass man in künstlich abgekühltem wasserfreien Essigalkohol nach einander kleine Portionen von Phosphorsuperchlorid auflöst. War der Essigalkohol nicht völlig wasserfrei, so erfolgt die Auflösung unter starker Wärme-Entwickelung, was jedoch bei guter Abkühlung keinen nachtheiligen Einfluss ausübt. Der Phosphor wird auf Kosten des Essigalkohols oxydirt zu Phosphorsäure, die ferner Wasser bindet, und das Chlor tritt mit dem dabei entstandenen Önyl zusammen. Nach Beendigung der Einwirkung wird mehr Superchlorid zugesetzt und dann tropfenweise Wasser, bis auch dann alle Einwirkung beendet ist. Auf diese Weise fährt man fort, abwechselnd Superchlorid und Wasser tropfenweise zuzusetzen, bis man auf ein Atomgewicht $C^6H^{12}O^2$ zwei Atome PCl^5 verbraucht hat. Darauf wird das Ganze mit der 3 bis 4 fachen Gewichtsmenge eiskalten Wassers verdünnt, wobei das Chlorür in Gestalt eines schweren, schwach gelblichen Öls niederfällt, das mit der möglichst kleinen Menge Wasser abgewaschen und über Chlorcalcium, das darin nicht löslich ist, getrocknet wird. Von seinen Eigenschaften findet sich weiter nichts angegeben, als dass es frisch bereitet völlig neutral ist, dass es aber bald anfängt zersetzt zu werden, so wohl für sich selbst, als auch unter Wasser, wobei sich Salzsäure und Önol bilden, was durch eine Destillation so beschleunigt wird, dass man wenig Chlorür überdestillirt erhält. Man findet nichts angeführt zur Erklärung des Widerspruchs, der hier stattfindet in Betreff der Destillirbarkeit des weniger reinen Chlorürs, das direct durch Salzsäure

und Alkohol erhalten wird, und der Unmöglichkeit, das auf die letztere Art bereitete Chlorür zu destilliren. Das Chlorür wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	47,27	6	47,66
Wasserstoff . .	6,67	10	6,49
Sauerstoff . . .	45,88	2	45,85.

Atomgewicht = 963,68.

Önyljodür. *Önyljodür*, $C^6H^{10}J$, wird auf die Weise erhalten, dass man in ein an einem Ende zugeschmolzenes Glasrohr ein wenig Jod schüttet, ungefähr die doppelte Volum-Menge Essigalkohol darauf giesst und ein Stück Phosphor hineinwirft. Das Gemisch wird gelinde erwärmt und die Flüssigkeit nach beendigter Einwirkung mit Wasser geschüttelt, wobei sich das Jodür abscheidet in Gestalt eines farblosen ölartigen Liquidums. Es hat wenig Bestand; Jod, Jodwasserstoffsäure und Kohle fangen bald an, sich daraus abzuscheiden. Die Abscheidung des Jods beruht wahrscheinlich auf der Einsaugung von Sauerstoff aus der Luft durch Jodwasserstoffsäure.

Schwefelönyl. *Schwefelönyl*. Setzt man Önylchlorür zu einer Auflösung von Kaliumsulfhydrat in Alkohol und unterwirft das Gemisch einer Destillation, so wird ein gelbes Destillat erhalten, welches leichter als Wasser ist. Es enthält Önyloxyd und Önylchlorür, neben einem stinkenden Körper, der allmälig Schwefel absetzt. Kane hält es wahrscheinlich, dass dieser Schwefelönyl ist, aber da Weinalkohol angewandt worden war, so ist es nicht leicht zu entscheiden, auf wessen Kosten die Schwefelverbindung sich gebildet hat.

Schwefelsaures Önyloxyd.

Schwefelsaures Önyloxyd. Die Schwefelsäure verbindet sich mit dem Önyloxyd in 2 Verhältnissen, das eine davon enthält 1 Atom von jedem $\overset{6}{\underset{10}{}}\text{Öe}\ddot{\text{S}}+\dot{\text{H}}$, und das andere 1 Atom Oxyd und 2 Atome Säure $= \overset{6}{\underset{10}{}}\text{Öe}\ddot{\text{S}}^2+2\dot{\text{H}}$. Beide behalten die elektronegative Natur der Säure und sättigen Basen in ganz demselben Verhältnisse, als wäre kein Önyloxyd damit verbunden. Kane nennt die erstere *Sulfomethylic Acid* und die andere *Persulfomethylic Acid.* Wir wollen die erstere *Önyloxydschwefelsäure* und die letztere *Önyloxyd-Doppelschwefelsäure* nennen. Die erste, die Önyloxydschwefelsäure wird am besten aus 2 Vol. Essigalkohol und 1 Vol. Schwefelsäure, und die letztere aus 1 Vol. Essigalkohol und 2 Vol. Schwefelsäure gebildet, wobei jedoch immer noch ein wenig von der ersteren, die sich gern vorzugsweise bildet, erhalten wird. In beiden Fällen wird die Flüssigkeit mit der dreifachen Volum-Menge Wassers verdünnt, mit kohlensaurem Kalk, Baryt oder Bleioxyd gesättigt, darauf das gefällte schwefelsaure Salz abfiltrirt und die klare Flüssigkeit bis zur Krystallisation abgedunstet. Aus dem angeschossenen Salz scheidet man die Säure durch Zutröpfeln von verdünnter Schwefelsäure ab, bis dadurch nichts mehr gefällt wird. Die auf diese Weise abgeschiedenen freien Säuren vertragen nicht das Verdunsten in der Wärme, weil sie sogleich anfangen nach Önyloxyd zu riechen, worauf sie sich schwärzen und schweflige Säure entwickeln. Wie sie sich bei der Verdunstung im luftleeren Raume, ohne Wärme, verhalten, ist nicht angegeben.

Von der Önylschwefelsäure ist nur ein Salz untersucht worden, nämlich das *Kalksalz*. Es schiesst beim Erkalten einer in der Wärme concentrirten Lösung in Gestalt einer Masse von kleinen Krystallen an. Diese enthalten $7\frac{1}{2}$ Procent oder 1 Atom Krystallwasser, was in der Wärme daraus ausgetrieben werden kann. Beim gelinden Erwärmen mit Salpetersäure zersetzt es sich mit explosiver Heftigkeit. Das Salz wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kalk	23,7	1	24,1
Schwefelsäure	33,3	1	33,8
Kohlenstoff . .	30,3	6	31,0
Wasserstoff . .	4,4	10	4,2
Sauerstoff . . .	8,3	1	6,9,

$= \dot{C}a\,\dddot{S} + {}^{6}_{10}\dot{O}e.$

Der *önyloxyd-zweifachschwefelsaure Kalk* bildet eine körnige, zerfliessliche Masse, in welcher man hier und da kleine Nadeln eingemischt sieht, die wahrscheinlich das vorhergehende Salz oder auch Gyps sind. Er enthält 1 Atom Krystallwasser, das in der Wärme daraus ausgetrieben werden kann. Er wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kalk	29,28	2	29,15
Schwefelsäure	41,22	2	41,05
Kohlenstoff . .	18,52	6	18,76
Wasserstoff . .	3,33	10	3,08
Sauerstoff . . .	7,65	1	8,16,

$= 2\dot{C}a\,\dddot{S} + {}^{6}_{10}\dot{O}e.$

Das *Barytsalz*, $2\dot{B}a\,\dddot{S} + {}^{6}_{10}\dot{O}e$, krystallisirt in kleinen perlmutterglänzenden Schuppen, die 1

Atom Krystallwasser enthalten. Diese Salze fangen Feuer, wenn sie erhitzt werden und lassen nach der Verbrennung das Erdsalz ungefärbt zurück.

Önyloxyd-phosphorsaures Natron.

Löst man verglaste Phosphorsäure in einer gleichen Gewichtsmenge wasserfreien Essigalkohols auf, so erfolgt starke Entwickelung von Wärme, bei der das Gemisch dunkelbraun wird. Als diese saure Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron gesättigt wurde, so wurde eine sehr geringe Menge von önyloxyd-phosphorsaurem Natron erhalten, dessen Abscheidung vom unveränderten phosphorsauren Natron nicht angeführt worden ist. Dieses neue Salz schiesst in rhomboidalen Tafeln an, die in der Luft verwittern und Krystallwasser verlieren. In der Wärme schmelzen sie in ihrem Krystallwasser, was 22,2 Procent beträgt und durch Hitze ausgetrieben werden kann. Die dazu erforderliche Temperatur ist nicht angegeben. Das dabei zurückbleibende Salz, 87,8 Procent, liess beim Verbrennen in offener Luft 48,8 Procent phosphorsauren Natrons zurück, während 29 Procent davon verloren gingen. Nach einem so beschaffenen Versuch berechnet Kane die Formel $Na^2 \ddot{\bar{P}} + C^6 H^{12} O^2 + 5 \dot{\bar{H}}$, die, berechnet, 49,7 Procent phosphorsauren Natrons geben müsste. Den Rest nimmt er für 24,4 Procent Essigalkohol und 21,9 Procent Wasser. Es ist ein sehr ungewöhnliches und wenig nachahmungswürdiges Verfahren, die Existenz neuer Säuren und deren Zusammensetzung zu bestimmen blos durch Verbrennung in der Luft und Bestimmung des Gewichts des unverbrannten Rückstandes, zumal wenn dieses um $\frac{9}{10}$ Procent von dem berechneten

Verhältniss abweicht. Mit eben so grossem, wenn nicht noch grösserem Recht kann man die Formel $= Na^{2}\ddot{\ddot{P}}\,{}^{6}_{10}\ddot{O}e + 6\dot{H}$ schreiben, da man wenigstens die wahrscheinlichere Vermuthung hat, dass die Säure Önyloxyd und nicht Essigalkohol enthält, was gegen alle Analogie ist.

Önyloxyd-unterphosphorige Säure.

Önyloxyd-unterphosphorige Säure. Wenn man ähnlich wie bei der Bereitung des Önyljodürs verfährt, aber das mit Wasser verdünnte Gemisch von Essigalkohol, Jod und Phosphor im Überschuss destillirt, so erhält man grosse Mengen Jodwasserstoffsäure, die sich gasförmig entwickelt, und in die Vorlage geht eine braune, schwere, ölartige Flüssigkeit über, die hauptsächlich aus Önyljodür besteht, das sich aber nicht reinigen lässt, und in der Retorte bleibt, wenn Phosphor im Überschuss vorhanden war, eine dicke Flüssigkeit, die beim Erkalten erstarrt und dann wie Asbest aussieht. Sie enthält eine Menge von goldglänzenden Krystallschuppen eingemischt, die bei der Auflösung in Wasser in Gestalt eines gelben Pulvers zu Boden fallen, worüber weiter unten ein Mehreres. Die Lösung ist farblos, scharf sauer und zugleich intensiv bitter schmeckend. Wird die filtrirte Flüssigkeit bis zur gehörigen Consistenz verdunstet, so schiesst daraus die darin enthaltene Säure an, nämlich die *önyloxyd-unterphosphorige Säure.* Die Eigenschaften derselben scheinen nicht genauer untersucht zu sein.

Wird die erhaltene Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt gesättigt, so erhält man ein Barytsalz, welches theilweise sogleich niederfällt, von dem aber viel in der Flüssigkeit zurückbleibt,

was daraus durch Verdunsten bis nahe, aber nicht völlig zur Trockne und Erkalten erhalten wird. Dieses Barytsalz ist önyloxyd-unterphosphorigsaure Baryterde, vermischt mit Jodbarium, das von der zurückgehaltenen Jodwasserstoffsäure herrührt. Dieses letztere Salz wird mit Alkohol ausgekocht, so lange neu aufgegossenen Alkohol nach dem Kochen noch die Eigenschaft bekömmt, sich mit Salpetersäure, durch das dadurch freiwerdende Jod, zu färben. Dann bleibt ein krystallinisches Pulver zurück, welches ungefähr wie Stärke aussieht. Dasselbe ist neutral, kann entzündet werden und brennt dann mit leuchtender phosphorischer Flamme, wobei ein weisses phosphorsaures Barytsalz zurückbleibt. Die önyloxyd-unterphosphorige Baryterde ist sehr schwerlöslich in Wasser und das, was sich auflöst, wird sehr langsam aufgenommen. Salpetersäure zersetzt sie mit vieler Heftigkeit. Um ihre Zusammensetzung zu bestimmen, wurde nur der Gehalt an Baryterde, an Kohlenstoff und Wasserstoff bestimmt, aber nicht der an Phosphor. Es wurden 43,8 bis 44 Procent Baryterde, 19,5 bis 20,4 Procent Kohlenstoff und 3,65 bis 4 Procent Wasserstoff gefunden. Hiernach macht er folgende Berechnung:

	Atome	Berechnet
Phosphor	2	17,972
Baryterde	1	43,840
Kohlenstoff . .	6	21,013
Wasserstoff . .	12	3,430
Sauerstoff . . .	3	13,745,

$= \dot{B}a\,\dot{P} + C^6H^{10}O + \dot{H}$. Wiewohl diese Berechnung auch mit den durch die Versuche gefundenen Quantitäten der Bestandtheile übereinstimmt,

so halten die Versuche doch keine genaue Prüfung aus. $\dot{Ba}\dot{\bar{P}}$ giebt, wenn der Phosphor darin oxydirt wird, das, was wir zweifach phosphorsaure Baryterde, $\dot{Ba}\,\dddot{\bar{P}}$, nennen, die 51,75 Procent Baryterde enthält. 100 Th. des Salzes lassen nach der Oxydirung mit Salpetersäure 74,3 Procent phosphorsaure Baryterde zurück und diese, analysirt durch Auflösung in Salpetersäure und Ausfällung der Baryterde mit schwefelsaurem Natron, wiesen 43,8 Procent Baryterde aus. Aber $\dot{Ba}\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}}$, was nach der Formel erhalten werden müsste, konnte nicht mehr als 38,45 Procent Baryterde enthalten haben. Es ist also handgreiflich, dass der Phosphorgehalt in der Formel nicht dem Phosphorgehalt in dem also hervorgebrachten phosphorsauren Barytsalze entspricht, und dass Kane's Versuche keinem höheren Phosphorgehalte entsprechen als 13,408 Proc. oder 4,564 Proc. weniger, als die Formel voraussetzt, was sehr nahe $\frac{1}{4}$ von dem angenommenen Phosphorgehalte ausmacht. Es ist sonderbar, dass dieser Umstand Kane's Aufmerksamkeit entgangen ist, aber es geht oft so, wenn man in halb ausgeführten Analysen den Rest durch Berechnung ausfüllt. Man kann es also für ganz unbekannt halten, wie diese Art Körper zusammengesetzt betrachtet werden sollen, und dasselbe dürfte mit demselben Rechte auch von der Zusammensetzung des önyloxyd-phosphorsauren Natrons gesagt werden können.

Önol. *Essigalkohol destillirt mit Schwefelsäure.* Der Essigalkohol erhitzt sich sehr stark mit concentrirter Schwefelsäure, und das Gemisch färbt sich tief braun. Bei einem Überschuss von Schwefelsäure entwickelt sich leicht schweflige Säure in

Menge und es entstehen mehrere Körper, nämlich Önol, Önyloxyd, eine wachsähnliche und eine braune, die Flüssigkeit färbende Substanz.

Werden 2 Theile Essigalkohol mit 1 Th. concentrirter Schwefelsäure in kleinen Portionen nach einander vermischt, und das Gemisch darauf in einer Glasretorte bei einer möglichst geringen Hitze destillirt, um das Überkochen der Masse zu vermeiden, und, wenn bei dieser Temperatur nichts mehr übergeht, die Destillation unterbrochen, so hat man in der Vorlage 2 Flüssigkeiten, eine schwerere, die ein mit schwefliger Säure gesättigtes Wasser ist, und eine leichtere, die ungefähr $\frac{1}{3}$ von dem Volum des Essigalkohols ausmacht, und welche ein Gemisch von Essigalkohol mit einer ölartigen sauerstofffreien Flüssigkeit ist, das einen wachsähnlichen Körper aufgelöst enthält. Sie wird durch Waschen mit Wasser, worin ein wenig Kalihydrat aufgelöst ist, von schwefliger Säure befreit, darauf in einer Retorte in Wasserbade so lange erhitzt, als daraus noch Essigalkohol abdestillirt, darauf in einem Sandbade destillirt, mit Zurücklassung einer gewissen Portion, die weniger flüchtig ist als Önol, und welche dieses verunreinigen würde, wenn man alles überdestilliren wollte. Das Destillat, 24 Stunden lang über Chlorcalcium getrocknet, abgegossen und noch 1 Mal rectificirt, giebt reines Önol. Kane nennt es *Mesitylène.* Der Name Önol ist von Önyl hergeleitet, nach demselben Princip, wie Ätherol von Äther.

Man kann das Önol erhalten, wenn gleiche Theile Essigalkohol und concentrirte Schwefelsäure, umgeben von einem Kältegemisch, ver-

mischt und darauf mit der doppelten Volummenge Wasser verdünnt werden, wobei sich eine braune, dicke Lösung der wachsähnlichen Substanz im Önol oben auf abscheidet. Man dunstet davon ein wenig eingemischtes Önyloxyd ab, und destillirt es auf die angeführte Weise. Aber man erhält es schwierig völlig rein.

Das reine Önol ist ein ölähnliches, farbloses Liquidum, welches zwiebelähnlich riecht, leichter als Wasser ist, bei + 135°,6 kocht entzündet werden kann und dann mit leuchtender und rusender Flamme verbrennt. Alkalien wirken nicht darauf. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome		Berechnet
Kohlenstoff . .	90,14	6	3	90,19
Wasserstoff . .	10,39	8	4	9,81

Wird der Essigalkohol als $C^6H^{12}O^2$ betrachtet, so ist es klar, dass die Schwefelsäure ihn in C^6H^8 und in 2 Atome Wasser katalysirt, und wenn man ihn als C^3H^6O betrachtet, so ist er in C^3H^4 und in 1 Atom Wasser katalysirt worden.

Pteleyl. *Önol mit Chlorgas.* Wird Önol einem Strom von trocknem Chlorgas ausgesetzt, so wird letzteres absorbirt und Salzsäuregas entwickelt, bis am Ende eine krystallinische Verbindung übrig bleibt, in welcher jedoch die letzte Portion Önol schwierig von dem Chlor berührt wird. Man reinigt es aber leicht davon, wenn man es in kochendem Äther auflöst, aus dem es dann beim Erkalten anschiesst. Diese Auflösung und Krystallisirung muss ein Paar Mal wiederholt werden. Die Krystalle trocknet man in einer Presse zwischen Löschpapier, so dass man sie nicht in offener Luft verweilen lässt. Sie sind feine, farblose,

vierseitige Prismen, sehr ähnlich dem zweifach schwefelsauren Chinin. Sie lassen sich unzersetzt sublimiren, wozu aber eine höhere Temperatur nöthig ist. Sie sind unlöslich in Wasser; ob sie sich in Alkohol lösen, ist nicht angegeben. Sie werden durch Alkali zersetzt, auch wenn sie in Alkohol aufgelöst worden sind. In Ammoniakgas lassen sie sich unverändert sublimiren. Sie wurden zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	49,15	6	48,867
Wasserstoff . .	4,34	6	3,988
Chlor	46,51	2	47,155,

$= C^6H^6 + \text{Cl}$ *). Atomgewicht = 938,721. Das Chlor wurde nur aus dem Verlust berechnet, ohne dass Versuche zu seiner besonderen Bestimmung angeführt worden sind. Das C^4H^8 in dem Önol giebt also, mit 2 Atomen Chlor, 2 Atome Chlorwasserstoffsäure, und dabei bildet sich ein neues Radical, C^6H^6, das sich mit 2 anderen Atomen Chlor verbindet. Da dieses Radical eine gleiche

*) Ein Beweis, zu welchen Ungereimtheiten in den Formeln eine, von den allgemein angenommenen Atomen abweichende Berechnung führen kann, ist, dass Kane, welcher in England nach englischer Weise das Atom des Wasserstoffs zu 12,5 und das des Chlors zu 442 berechnet, die Formel $C^6H^3\text{Cl}$ giebt, und in den von ihm ausgegangenen französischen Anmerkungen, wo er die Atome des Wasserstoffs und Chlors nach französischer Weise nur halb so schwer als in England, aber dabei auch nach Dumas's Weise das Atomgewicht des Kohlenstoffs nur halb so gross wie gewöhnlich berechnet, die Formel $C^{12}H^6 + \text{Cl}$ giebt. Wir haben also, zusammen mit der in dem Text aufgenommenen, 3 Formeln für ein und dieselbe Verbindung, die alle einerlei Zusammensetzungsansicht ausweisen sollen.

Anzahl von Kohlenstoff- und Wasserstoff-Atomen enthält, und da dasselbe bei der Huminsäure der Fall sein soll, die von einigen Schriftstellern Ulmin genannt wird, nach einer unrichtigen Herleitung von Thomson, der den Absatz in dem Extract der Rinde von Ulmus campestris mit der Huminsäure für identisch hielt, so hat Kane für das neue Radical den Namen *Pteleyl* vorgeschlagen, abgeleitet von dem griechischen Namen des Ulmbaumes *πτελεη*, und zufolge dessen den hier erwähnten Körper Pteleylchlorür genannt. Dies heisst einen Namen weit herholen.

Pteleyljodür. Kane hält die goldglänzenden Krystallschuppen, die sich bei der Bereitung der önyloxyd-unterphosphorigen Säure (S. 590) bilden, für eine Verbindung von Pteleyl mit Jod $= C^6H^6 + J$. Werden die Schuppen zur Befreiung von anhängender Säure mit Wasser abgewaschen, so zerfallen sie zu einem gelben Pulver. Dieses kann sublimirt werden, aber erst bei einer Temperatur, die dem Glühen nahe kommt. Man erhält dabei ein goldglänzendes Sublimat. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Äther, aus dem es in glänzenden Schuppen anschiesst, die beim Trocknen ihren Glanz verlieren. In Dampfform durch ein glühendes Rohr geleitet, wird es zersetzt, wobei es, unter Absatz von Kohle, freies Jod und ein wenig Jodwasserstoffsäure giebt. Diese Zersetzung scheint inzwischen auszuweisen, dass es nicht so zusammengesetzt ist, wie Kane vermuthet hat, da es 3 Mal so viel Wasserstoff enthält, als erforderlich ist, um mit dem Jodgehalt Jodwasserstoffsäure zu bilden. Freies Jod dürfte also nicht entwickelt werden, sondern statt dessen Jodwasser-

stoffsäure und Wasserstoffgas, wenn Kohle übrig bleibt. Vergleicht man die Beschreibung seiner Eigenschaften mit denen des Jodkohlenstoffs und mit dessen Verhalten im glühenden Rohr, so sieht es aus, als bestehe dieser Körper hauptsächlich aus Jodkohlenstoff.

Veränderung des Essigalkohols mit oxydirenden Körpern. Schwefelsäure und Braunstein wirken darauf ein, wie Schwefelsäure allein. Das Mangansuperoxyd soll unverändert bleiben, was jedoch wenig begreiflich zu sein scheint, in so fern der Essigalkohol selbst die Schwefelsäure zu schwefliger Säure reducirt.

Mit *Salpetersäure*, die mit Wasser verdünnt ist, kann der Essigalkohol ohne Veränderung destillirt werden. Mit concentrirter Salpetersäure destillirt geht die Wirkung leicht in Explosion über. Wird aber der Essigalkohol mit seiner halben Gewichtsmenge starker Salpetersäure (deren specif. Gewicht nicht angegeben ist) vermischt und das Gemisch bis zum anfangenden Aufbrausen erhitzt, dann aber in kaltes Wasser gesenkt, um es bis zum Aufhören der Einwirkung abzukühlen, und darauf noch mehrere Male nach einander auf diese Weise erhitzt und abgekühlt, so kann man die Producte der Einwirkung der Salpetersäure erhalten, wenn man die Flüssigkeit am Ende mit der 5 bis 6fachen Volummenge Wassers vermischt, wobei ein schwerer, blassgelber, ölähnlicher Körper abgeschieden wird, der mit Wasser, zur Entfernung von freier Säure, wohl ausgewaschen und darauf über Chlorcalcium getrocknet wird. Er ist ein Gemisch von 2 Flüssigkeiten, von denen die eine dünn und leichtflüssig, die andere dick

und schwerflüssig ist. Je kürzere Zeit die Säure eingewirkt hat, um so mehr erhält man von der ersteren und umgekehrt. Sie können nicht richtig getrennt werden.

Salpetrigsaures Pteleyloxyd. *Die dünnere von diesen Flüssigkeiten*, welche erhalten wird, wenn man die Wirkung der Salpetersäure schnell unterbricht, enthält jedoch immer etwas von der dickeren. Sie hat nicht anders als in diesem Gemisch studirt werden können. Sie ist schwerer als Wasser, riecht durchdringend, schmeckt süsslich, verdunstet nicht im Wasserbade und, versucht man in stärkerer Hitze sie zu destilliren, so explodirt sie, zersprengt das Gefäss, dessen Stücke man mit Kohle bedeckt findet, und man sieht dabei einen aus roth und weiss gemischten Rauch. Sie kann daher durch Destillation nicht gereinigt werden. Ein in dieselbe getauchtes und darauf getrocknetes Papier brennt nach dem Anzünden, als wäre es mit einem salpetersauren Salz durchdrungen. Alkali löst sie sogleich mit dunkelbrauner Farbe auf; was daraus wird, ist nicht untersucht. Wie sie sich zu Alkohol und Äther verhält, ist nicht angegeben. Da sie nicht von der schwerflüssigen Flüssigkeit gereinigt werden konnte, so konnte auch ihre Analyse kein genaues Resultat geben. Kane fand (wie, ist nicht angegeben), dass sie 44,57 bis 50,43 Proc. Kohlenstoff und 4,02 bis 4,35 Proc. Wasserstoff enthält. Bei dem einen Versuche war der Kohlenstoff zu dem Wasserstoff, wie 6C zu 6,64H und bei dem anderen wie 6C zu 6,34H. Daraus schliesst er, dass das richtige Verhältniss $C^6H^6O + \ddot{N}$ sei, worin 42,8 Procent Kohlenstoff und 3,5 Procent Wasserstoff enthalten sein müssen,

und nennt die Flüssigkeit in Folge dieser wenig zuverlässigen Versuche *salpetrigsaures Pteleyloxyd.* Es ist allerdings möglich, dass die Flüssigkeit eine so zusammengesetzte Verbindung enthalten kann, aber bewiesen ist dies nicht.

Önoloxyd, Pteleyl-Aldehyd.

Die dickere von diesen Flüssigkeiten kann auf andere Weise bereitet und rein erhalten werden. Die Salpetersäure verwandelt nämlich beim Kochen das Önol in dieselbe. Ihre Bildung aus Essigalkohol mit Salpetersäure beruht also darauf, dass die Salpetersäure den Alkohol zuerst in Önol verwandelt und darauf dieses oxydirt.

Nachdem alle weitere Einwirkung der Salpetersäure auf das Önol aufgehört hat, wird Wasser zugesetzt, und damit die Salpetersäure ausgewaschen. Der Rückstand wird darauf über Chlorcalcium getrocknet. Das Product hat folgende Eigenschaften: Es ist eine rothgelbe, dicke und schwere Flüssigkeit, die süsslich und durchdringend riecht. In Wasser ist sie etwas löslich. Wie sie sich zu Alkohol und Äther verhält, ist nicht angegeben worden. Alkalien lösen sie sogleich mit dunkelbrauner Farbe auf. Sie absorbirt Ammoniakgas, wird braun, einem Harz ähnlich und löst sich dann in Wasser, aus dem man durch Verdunstung Krystalle von einem Ammoniaksalz erhalten kann. Salpetersaures Silberoxyd giebt in dieser Lösung einen gelblichen Niederschlag, der sich beim Kochen in Folge der Reduction des Silbersalzes schwärzt, das gänzlich zu Silber reducirt wird, wenn einige Tropfen Kalilauge zugesetzt werden. Es setzt sich jedoch kein spiegelndes Silber auf das Glas ab. Die

rothgelbe Flüssigkeit wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	63,70	63,95	6	64,8
Wasserstoff . .	7,22	7,00	8	7,0
Sauerstoff . . .	29,08	27,05	2	28,2.

Eine Analyse, die constant um 1 Procent im Kohlenstoffgehalt von der Rechnung abweicht, scheint zu beweisen, dass die Rechnung nicht nach einer richtigen Formel gemacht worden ist, wozu man auch noch hinzufügen kann, dass nicht untersucht wurde, ob der rothgelbe Körper nicht auch Stickstoff enthalte, sondern dass alles was nicht Kohlenstoff und Wasserstoff war, für Sauerstoff genommen wurde. Die Zweifel des Lesers werden nicht einmal durch die Angabe beseitigt, wie sich der rothgelbe Körper in einer erhöhten Temperatur verhält, ob er flüchtig ist oder nicht. Kane nennt ihn *Mesitic-Aldehyd* und gründet diese Benennung auf den Umstand, dass er, gleichwie der Essig-Aldehyd, durch Alkali braun wird, und dass er mit Ammoniak ein krystallisirendes Salz giebt, durch dessen Säure Silberoxyd reducirt wird. Alle diese Gründe sind sehr leichtfertig. Aber in Betreff der Benennung, wenn der Aldehyd ein Genus von ähnlichen Körpern wird, so müsste der Zusatz zu dem Genusnamen, welcher die Species andeutet, von der Säure hergenommen werden, die durch die Einwirkung von Ammoniak aus dem Aldehyd gebildet wird, und welche Kane für ein Oxyd des Pteleyls hält, ohne dass er einige Versuche darüber beschrieben hat. Sie müsste also *Pteleyl-Aldehyd* genannt werden, im Fall diese Ansicht von ihrer Zusam-

mensetzung annehmbar wäre, was mir sehr unsicher, wenn nicht zu sagen unwahrscheinlich zu sein scheint. Eine andere Ansicht ist, dass man sie als ein ganz einfaches Oxyd von Önol $= C^6H^8 + 2O$ oder $C^3H^4 + O$ betrachtet.

Mesitic-Chloral.

Wird Essigalkohol mit Chlor behandelt, so liefert er einen ölartigen Körper, der zuerst von **Matteucci** (Jahresb. 1833 S. 303) erhalten und darauf genauer von **Liebig** (das. S. 304) untersucht wurde. Um diesen Körper darzustellen, verfährt man ganz so, wie **Liebig** für die Zersetzung des Weinalkohols durch Chlor vorgeschrieben hat. Man erhält viel salzsaures Gas, und am Ende bleibt ein ölartiger Körper zurück, der über Chlorcalcium von Wasser befreit wird. Er bildet ein ölartiges, farbloses, schweres Liquidum, riecht höchst reizend, reizt die Augen so stark, dass die Empfindung mehrere Tage fortdauert, zieht Blasen auf der Haut, die schwieriger wieder heilen, als die von spanischen Fliegen. Er kocht bei $+ 126^0{,}5$, wird während der Destillation partiell zersetzt, dabei entwickelt sich Salzsäuregas, während das Liquidum gefärbt und undurchsichtig wird. Er wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome		Berechnet
Kohlenstoff . .	28,48	6	12	28,86
Wasserstoff . .	3,00	8	16	3,13
Sauerstoff . . .	11,69	2	4	12,53
Chlor	56,83	4	8	55,48.

Kane giebt dafür die Formel $= C^6H^8O^2Cl^2$, und hält es dem Chloral analog, weshalb er es *Mesitic-Chloral* nennt. Es ist jedoch offenbar, dass, wenn man die Zusammensetzungsart von beiden (die des Chlorals s. Jahresb. 1839 S. 430)

vergleicht, sie nicht zu einer Klasse von Körpern gehören, sondern dass das hier beschriebene zu derselben Verbindungsart gehört, wie Liebig's und Wöhler's Chlorbenzoyl, d. h. dass es aus einer Säure und einem Superchlorid des Radicals derselben Säure besteht.

Die Verbindung enthält gleiche Äquivalente Chlor und Sauerstoff. Von Alkali wird sie aufgelöst und giebt dabei Veranlassung zur Bildung eines Chlorürs von dem Alkali und einem schwarzbraunen Salze von einer organischen Säure, die Kane Pteleylsäure nennt, und welche er als aus $C^6H^6O^3 + \dot{H}$ bestehend annimmt. Dieser Wassergehalt würde dann in der analysirten Chlorverbindung enthalten sein, was gegen alle Analogie ist. Dagegen kann sie bestehen entweder aus $C^3H^4Cl^2 + C^3H^4O^2$, oder aus $C^6H^8Cl^4 + C^6H^8O^4$, und sie würde in diesem Falle eine Verbindung von Önolsuperchlorid mit Önolsäure sein. Die Sättigungscapacität der Säure, welche bei der Einwirkung des Alkalis entsteht, entscheidet diese Frage. Aber das ist noch nicht geschehen. Kane giebt nur an, dass die Säure mit Alkalien braune lösliche Salze bildet, die Silberoxyd nicht reduciren.

Wird Essigalkohol mit übermangansaurem Kali behandelt, so fällt Mangan in oxydirtem Zustande nieder, während sich ein neutrales Kalisalz bildet, das eine dabei neu gebildete Säure enthält, die jedoch nicht lange von Bestand ist, sondern bald in Kohlensäure und eine andere, ebenfalls neue Säure von grösserem Bestand zerfällt. Diese Säuren sind jedoch bis jetzt noch nicht untersucht worden.

Essigalkohol mit Platinchlorid.

Zeise*) hat die zersetzende Einwirkung des Essigalkohols auf Platinchlorid untersucht und darüber eine gedrängte Übersicht mitgetheilt. Wird Platinchlorid in ein wenig Essigalkohol aufgelöst und die Lösung in einer verschlossenen Flasche 24 Stunden lang stehen gelassen, so setzt sich daraus ein Körper in kleinen, unregelmässigen gelben Krystallen ab. Diesen Körper nennt Zeise *Metacechlorplatina*. Dieser siebensilbige Name ist in Betreff seiner ersten 3 Silben gebildet nach dem Wort Metaceton, was S. 584 als ein mit dem Önyloxyd isomerischer aber nicht identischer Körper, erhalten bei der Destillation von Harz mit Kalk, angeführt wurde. Der gelbe krystallinische Körper besteht aus 1 Atom Platinchlorür und 1 Atom Önyloxyd $= PtCl + C^6 H^{10} O$, er ist Önyloxyd-Platinchlorür.

Wird 1 Theil Platinchlorid in $2\frac{1}{2}$ Theilen Essigalkohol aufgelöst und die Lösung destillirt, so geht Salzsäure, Wasser und eine ätherartige Flüssigkeit über, deren Natur noch nicht genauer bestimmt worden ist. In der Retorte bleibt eine braune, saure, theerähnliche Masse zurück, die mit neuen Portionen Wassers so oft wiederholt durchgeknetet wird, als sich dieses noch braungelb färbt. Das abgegossene Wasser fängt bald an sich von unten auf zu trüben und setzt im Verlauf von $1\frac{1}{2}$ Stunden eine Menge kleiner, gelber Krystalle von Önyloxyd-Platinchlorür ab. Die Mutterlauge wird im luftleeren Raume verdunstet, in den man sowohl Schwefelsäure zur Aufnahme von Wasser, als auch Kalkerde zur Aufnahme von

*) Poggendorff's Annal. XLV. pag. 332.

Salzsäure gestellt hat. Dabei bleibt ein ähnlich beschaffener Theer zurück, aus dem durch neue Behandlung mit Wasser noch mehr Krystalle erhalten werden können, die aber brauner sind. Man löst sie in der sauren überdestillirten Flüssigkeit auf, verdunstet die filtrirte Lösung bis zur Syrupdicke und behandelt sie wieder mit Wasser, was dann aufs Neue Krystalle absetzt, die reiner als zuvor sind. Löst man sie jetzt in Essigalkohol und concentrirt die Lösung durch Destillation, so schiesst daraus fast alles rein an.

Das Önyloxyd-Platinchlorür ist schwefelgelb und fast geruchlos. Die Krystalle sind klein. Verliert bei + 100° im luftleeren Raum nichts am Gewicht. Ist brennbar mit grünlicher Flamme und Zurücklassung von silberweissem Platin. Schwärzt sich bei der trocknen Destillation ohne aufzuschwellen und giebt ätherartige, am Ende nach Salzsäure riechende Dämpfe, von denen sich wenigstens ein Theil zu einem ölartigen Liquidum condensiren lässt. In der Retorte bleibt ein schwarzes Pulver zurück, welches Kohle und Platin enthält, angezündet werden kann und wie Zunder verglimmt mit Zurücklassung von silberweissem Platin. Die gelben Krystalle lösen sich wenig oder nicht in kaltem Wasser. Von kochendem Wasser werden sie verändert, sie werden dabei braun und schleimig, das Wasser wird gelb und setzt darauf eine braune flockige Substanz ab. Alkohol löst in der Kälte wenig und beim Kochen etwas davon auf, was beim Erkalten in Gestalt eines gelben krystallinischen Pulvers wieder niederfällt. Äther löst sie nicht auf. Salzsäure löst etwas beim Kochen davon auf und das Salz in der Lösung

wird nicht durch Kochen zersetzt. Kalihydrat löst sie zu einem braunen Liquidum auf. Auch von Lösungen von Chlorkalium und Chlornatrium werden sie beim Kochen aufgelöst, ohne durch die Kochhitze zersetzt zu werden.

Das Önyloxyd-Platinchlorür, dessen Bildung sehr viele Analogie mit der des Elayl-Platinchlorürs hat, unterscheidet sich doch in der Analogie der Zusammensetzung davon dadurch, dass es ein Oxyd enthält und das letztere ein Radical.

Die saure Masse, welche durch Verdunstung im luftleeren Raum erhalten wird, und aus der durch Wasser ein unreineres Önyloxyd-Platinchlorür ausgezogen worden ist, giebt bei der trocknen Destillation unter starkem Aufbrausen ein ölartiges gefärbtes Liquidum, welches nach ½ bis 1 Stunde einen flockigen kohlschwarzen Körper absetzt, wobei das Liquidum farblos wird. Wird der schwarze Körper abgeschieden und gelinde erhitzt, so brennt er mit Explosion ab. Seine Zusammensetzung ist noch nicht untersucht worden. Zeise giebt ihn vorläufig den Namen *Pyraceechlorplatina*. Wir hoffen, dass dies blos *vorläufig* geschehen ist. Man muss stets Bergmann's Rath an Guyton de Morveau bei der Gründung der chemischen Nomenclatur vor Augen haben: „*Ne faites point grace à aucune denomination impropre.*"

Die harzartige Masse, welche bei der Destillation des Essigalkohols mit Platinchlorid zurückbleibt, und welche mit Wasser so oft wiederholt ausgezogen worden ist, als dieses noch etwas davon auflöst, nennt Zeise *Platinharz*. Man erhält viel davon. Es ist schwarzbraun, in der

Kälte spröde, von glasigem Bruch, in der Wärme weich, so dass es wie Wachs geknetet und selbst in Fäden gezogen werden kann, brennt wie ein Harz mit leuchtender und an den Rändern mit grünlicher Flamme, und lässt dabei Platin zurück. Bei der trocknen Destillation schwillt es auf, und liefert Producte, die sich grossentheils condensiren lassen. Der Rückstand ist ein schwierig verbrennbares Kohlenstoffplatin. Das Platinharz löst sich vollständig in Alkali auf. Essigalkohol löst den grösseren Theil davon auf. Weinalkohol und Äther lösen nur einen Theil von dem Platinharz auf. Behandelt man das Ungelöste, nachdem es mit Weinalkohol und Äther erschöpft worden ist, mit Aceton, so löst es sich auf und Äther fällt aus der Lösung einen schwarzbraunen Körper, den Zeise *Chloraceplatin* nennt. Dieser Körper ist nur in Essigalkohol und in Kalihydrat löslich.

Das Alkohol- und Ätherextract des Platinharzes scheint 2 besondere Körper zu enthalten. Zeise's wohlbekanntes Vermögen die Zusammensetzung sehr verwickelter Körper mit der äussersten Genauigkeit auszumitteln, giebt uns Hoffnung zu höchst interessanten Resultaten, wenn diese schöne Arbeit vollendet sein wird.

Dumasin. Kane *) destillirte den braunen, unreinen essigsauren Kalk, der in Holzessig-Fabriken zur Reinigung der Essigsäure bereitet wird, und erhielt dabei einen braunen Holzessig, auf dessen Oberfläche sich eine Schicht von einem braunen Öl befand. Dieses wurde mit Wasser ausgewaschen, welches daraus dem Volum nach die Hälfte an

*) Poggendorff's Annal. XLIV. pag. 494.

Essigalkohol auszog und ein brenzliches Öl zurückliess, welches einer fractionirten Destillation unterworfen wurde. Die Destillation begann bei + 71° und der Kochpunkt stieg bis zu + 126°. Die Portion, welche zwischen + 104° und + 126° überging, wurde zusammen genommen und darauf rectificirt, wobei es einen fixen Kochpunkt bei + 120° hatte. — Es ist in Wahrheit nicht leicht zu begreifen, wie eine Flüssigkeit, die bei + 104° kocht, mit der identisch sein kann, welche bei + 120° kocht, wiewohl man wohl versteht, dass von 2 wenig ungleich flüchtigen Flüssigkeiten ein Gemisch erhalten werden kann, das bei einer Mitteltemperatur, die in der Gradzahl wenig verschieden ist, von Anfang bis zu Ende destillirt. Inzwischen hat nun diese Flüssigkeit, die für ungemischt gehalten wurde, den Namen *Dumasin* erhalten. Sie ist farblos, riecht brenzlich, löst sich in Alkohol und Äther, und giebt mit Salpetersäure eine eigne, noch nicht analysirte Säure. Ihr Gas wiegt 5,204. Sie wurde bei einem einzigen Versuche zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	78,82	10	79,30
Wasserstoff	10,44	16	10,35
Sauerstoff	10,72	1	10,35

$= C^{10}H^{16} + O$. Wenn sich 10 Vol. Kohlegas, 16 Vol. Wasserstoffgas und 1 Vol. Sauerstoffgas auf 2 Vol. condensirt haben, so wiegt sie in Gasform nach der Rechnung = 5,3156.

Sie hat dasselbe specif. Gewicht in Gasform und dieselbe procentische Zusammensetzung wie der Campher. Der Name Dumasin ist ihr Dumas zu Ehren gegeben worden. Allerdings ist die

Achtung für grosse Verdienste rühmenswerth, aber man kann es nicht billigen, dass sie in der Chemie als Nomenclatur-Princip angewendet werde.

Marchand *) hat angegeben, dass dasselbe flüchtige Öl aus allen essigsauren Salzen gegen das Ende der Destillation erhalten werde. Er hält es für das Product der Zersetzung des Essigalkohols. Um es von dem Alkohol zu scheiden, mischt er Schwefelsäure hinzu, sättigt mit kohlensaurem Kalk und verdünnt mit Wasser, wobei das Öl in der Oberfläche abgeschieden wird. Es wird durch Destillation gereinigt, wobei in der Retorte ein pechähnlicher Körper zurückbleibt.

Destillationsproducte von Harz.

In Paris wendet man für die Gasbeleuchtung das Harz von Pinus maritima an, auf die Weise, dass man das geschmolzene Harz in ein gusseisernes Gefäss, welches mit Coaks gefüllt und vorher bis zum Braunglühen erhitzt worden ist, fliessen lässt. Das Harz wird durch die Hitze zersetzt und liefert dabei sehr viel Gas, welches für das Gaslicht angewendet wird, eine ölartige Flüssigkeit, die mit Sorgfalt aus dem Gas condensirt wird, und in der Retorte bleibt Kohle zurück. Diese condensirte ölartige Flüssigkeit ist der Gegenstand von Untersuchungen von Pelletier und Walter **) gewesen, die darin verschiedene neue Producte der trocknen Destillation entdeckt haben.

Das aus dem Gas condensirte Öl ist dunkelbraun und spielt ins Blaue. Es wird destillirt, kommt bei + 130° ins Kochen und fährt fort zu

*) Journ. für pract. Chemie XIII. pag. 69.

**) Poggendorff's Annal. XLIV. pag. 81.

kochen, während der Kochpunkt auf + 160° steigt, dann hört das Kochen auf und die Temperatur steigt ziemlich schnell auf + 280°, wo die Destillation wieder beginnt mit veränderlichem Product und fährt fort, während sich der Kochpunkt allmälig bis auf + 350° erhöht. Nachdem diese Temperatur erreicht worden ist, verändert sich das Destillationsproduct aufs Neue, und das, was nun übergeht, bleibt sich gleich, bis nur noch Kohle in dem Destillationsgefässe übrig ist. Der Gegenstand der Untersuchung theilt sich jetzt in 3 verschiedene Destillationsproducte, die bereits für technische Anwendung in der Gaslichtfabrik bereitet werden. Das erste, was zwischen + 130° und + 160° übergeht, wird in der Fabrik *vive essence* genannt, das, was zuletzt davon überdestillirt, enthält ein wenig Naphthalin, was sich fortwährend in geringer Menge sublimirt, während die Temperatur auf + 280° steigt. Das, was dann überzugehen anfängt, nennt der Fabrikant *huile fixe*. Das anfangs kommende enthält ein wenig Naphthalin; was zuletzt, über + 350°, destillirt, wird *matière solide* genannt.

Die *vive essence* ist ein leichtflüssiges gelbrothes, stark riechendes Liquidum, welches Lackmus röthet und 0,3 von dem angewandten Harze ausmacht. Es wird einer neuen Destillation unterworfen, bei der es bei + 130° ins Kochen geräth und sich dabei eine gute Weile erhält, worauf die Temperatur allmälig auf + 160° steigt. Wird diese Temperatur behutsam unterhalten, so hört das Kochen endlich auf. Dann wechselt man die Vorlage und erhöht die Temperatur. Bei + 175° fängt das Kochen wieder an und erhöht sich auf

+ 220°; man wechselt dann wieder die Vorlage und erhält jetzt Naphthalin in grosser Menge, und am Ende bleibt in der Retorte eine pechähnliche Masse. Die Producte dieser Destillation sind 4, ein flüchtiges Öl, welches zwischen + 130° und + 160° übergeht, ein anderes Öl, welches zwischen + 175° und + 220° übergeht, Naphthalin und Theer.

Harznaphtha. Aus dem ersten von diesen Ölen, welches ein Gemisch von mehreren Körpern ist, haben Pelletier und Walter ein flüchtiges Öl hervorgebracht, welches sie *Retinnaphtha*, *Harznaphtha* genannt haben. Ich habe mit Vorsatz das Wort hervorgebracht gebraucht, weil hier nicht die Frage vorliegt, die Stoffe unverändert zu erhalten, welche in diesem Brandöl mit einander vermischt waren, sondern nur die Producte, welche durch eine bestimmte Behandlung mit Reagentien hervorgebracht werden, was die beiden französichen Chemiker für ein und dasselbe genommen zu haben scheinen, was jedoch keineswegs der Fall ist. Aber dies vermindert auf keine Weise den Werth ihrer Resultate.

Die *Harznaphtha* wird aus dem flüchtigen Öl auf folgende Weise bereitet: Man vermischt das Öl mit $\frac{1}{4}$ seines Volums Schwefelsäure, schüttelt es damit wohl um und lässt es dann in Ruhe. Das Gemisch, welches sich dabei wenig erwärmt, ist dunkelroth und theilt sich allmälig in 2 Schichten, von denen die untere dick und braun ist und Schwefelsäure enthält, verbunden mit einem veränderten Theil des Brandöls. Es riecht nach schwefliger Säure. Die obere Schicht ist dünnflüssig, röthlich und angenehm riechend. Sie

wird vorsichtig destillirt, dabei färbt sie sich blau, entwickelt schweflige Säure und in die Vorlage geht ein klares farbloses Öl. Dieses Öl färbt sich bei gleicher Behandlung mit Schwefelsäure wiederum sehr stark, worauf man das Gefällte abscheidet und das Öl rectificirt. Zum drittenmale wird dieses Öl von der Schwefelsäure nur noch pomeranzengelb, und es färbt sich darauf bei jeder wiederholten Behandlung mit Schwefelsäure immer weniger, bis diese Säure nicht mehr darauf einwirkt; um jedoch auf diesen Punkt zu kommen, ist eine 15 bis 20 Mal wiederholte Behandlung mit Schwefelsäure erforderlich. Dabei wirft man die Frage auf, warum wurde das Brandöl nicht auf einmal mit z. B. dem doppelten Volum Schwefelsäure behandelt? Darauf geben jedoch die Versuche keine Antwort. Das Öl wird mit einer concentrirten Lauge von Kalihydrat von schwefliger Säure befreit und, nach dem Trocknen mit concentrirter Schwefelsäure, über Kalium destillirt, so oft dieses seinen metallischen Glanz darin verliert. Die Harznaphtha hat in diesem Zustande folgende Eigenschaften: Sie ist ein farbloses, klares, flüchtiges Öl, riecht eigenthümlich, angenehm, schmeckt stechend, und bricht das Licht stark, ohne durch dessen Einfluss verändert zu werden. Sie hat ein specif. Gewicht von 0,86 (bei einer nicht angegebenen Temperatur), erstarrt nicht bei — 20°, kocht bei + 108° und dieser Kochpunkt steigt nicht höher. Ihr specif. Gewicht in Gasform ist 3,23. Sie scheint unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol und Äther zu sein; bestimmt ist darüber nichts angeführt. Sie lässt sich mit Ölen mischen und löst selbst Harze auf.

In der Wärme löst sie ziemlich viel Schwefel auf. Die Lösung ist blassgelb und setzt beim Erkalten den Schwefel in blassgelben farrnkrautähnlichen Krystallen ab. Sie absorbirt Chlorgas bei gewöhnlicher Lufttemperatur und bekommt dadurch eine gelbliche Farbe, aber das Gas kann davon so weggedunstet werden, dass die Harznaphtha unverändert zurückbleibt. Bei höherer Temperatur ist das Verhalten anders, wie wir weiter unten sehen werden. Sie löst Jod mit rother Farbe auf. Sie kann von Schwefelsäure abdestillirt werden, ohne eine besondere Veränderung zu erleiden. Salpetersäure greift sie erst beim Kochen an. Dabei entwickelt sich sowohl salpetrige Säure als auch Blausäure, und aus der sauren Flüssigkeit schiesst ein weisser Körper in warzenförmigen Körnern an, der eine eigne neue Säure zu sein scheint, die theilweise sublimirt werden kann, schwerlöslich in Wasser und löslicher in Alkohol ist. Sie ist nicht weiter untersucht worden. Die Harznaphtha wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	91,69	7	91,46
Wasserstoff	8,57	8	8,54.

Alle Verbrennungs-Analysen gaben, wie es bei den Analysen des Naphthalins immer der Fall gewesen ist, einen kleinen Überschuss. In Gasform besteht sie aus:

7 Volumen Kohlenstoffgas = 5,8996
8 Volumen Wasserstoffgas = 0,5504

condensirt auf 2 Volumen Harznaphtha = 6,4500, woraus das mit dem Versuche sehr wohl übereinstimmende specif. Gewicht = 3,225 folgt. Ihr Atomgewicht ist = 525,984.

Harznaphtha mit Salzbildern. Bei einer höheren Temperatur oder beim Kochpunkte der Harznaphtha wirken Chlor und Brom darauf ein, sie scheiden, wie es Pelletier und Walter für wahrscheinlich halten, 1 Äquivalent Wasserstoff ab und bringen ein neues Radical $= C^7H^6$ hervor, das, in Übereinstimmung mit der Benennung der Producte von der Behandlung des Naphthalins mit Chlor, *Heptahexyl* genannt werden könnte. Es verbindet sich mit 1 Atom des Salzbilders zu Heptahexylchlorür C^7H^6Cl und zu Heptahexylbromür C^7H^6Br. Die Bromverbindung wird erhalten, wenn man das Öl mit Brom vermischt und den Überschuss davon wieder abdestillirt. Die Chlorverbindung wird erhalten, wenn man trocknes Chlorgas in die bis nahe zum Kochen erhitzte Harznaphtha leitet. Dabei geht mit dem Chlorgase ein Theil unveränderter Harznaphtha weg, die einer neuen Behandlung unterworfen werden muss. Der veränderte Theil oder das Heptahexylchlorür bleibt in der Retorte als ein ölartiges schweres Liquidum zurück. Es wird durch Waschen mit Wasser von Chlor und Salzsäure befreit und darauf im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet. Es ist gelbbraun, hat einen starken und durchdringenden Rettiggeruch, reizt die Augen, schmeckt stechend, brennt schwierig mit einer rothen, an den Rändern grünlichen Flamme, wobei sich ein Theil unveränderten Chlorürs verflüchtigt. In Betreff seiner äusseren Eigenschaften ist es dem sogenannten Chlorbenzoyl sehr ähnlich. Bei der Destillation mit Kalkerde oder Talkerde wird es zersetzt. Das Bromür ist dem Chlorür so ähnlich, dass sie

nur durch die Analyse unterschieden werden können.

Harzöl. Aus dem weniger flüchtigen Brandöl der vive essence haben Pelletier und Walter ein anderes Brandöl hervorgebracht, welches sie *Retinyl* nennen, was ich mit *Harzöl* übersetze aus dem Grunde, weil Retinyl zufolge des angenommenen Nomenclatur-Princips das Radical für Harz bedeutet, wofür es jedoch nicht betrachtet werden kann, da kein Harz bekannt ist, zu dem eine solche Ansicht passen würde.

Die Bereitung des *Harzöls* hat grössere Schwierigkeiten als die der Harznaphtha. Es ist mit Harznaphtha vermischt, die man dadurch daraus zu entfernen suchen muss, dass es in einem Destillationsgefäss bei einer Temperatur von etwa + 140° erhalten wird, bei der sie allmälig daraus abdestillirt, dabei aber einen Theil des Harzöls mitführt. Am Ende lässt man es eine Weile kochen, bevor man die Vorlage wechselt. Dann destillirt man es mit gewechselter Vorlage über. Um es richtig frei von Harznaphtha zu bekommen, ist es am besten, das jetzt Überdestillirende zu fractioniren. Ist es dann wohl von Harznaphtha befreit, so behandelt man es abwechselnd mit concentrirtem Kalihydrat und darauf mit concentrirter Schwefelsäure, worauf es destillirt wird. Die Schwefelsäure zieht daraus Naphthalin aus, verändert aber auch jedes Mal das Harzöl ein wenig, so dass es durch eine allzu oft erneuerte Behandlung damit am Ende ganz zerstört werden würde. Im Anfange färbt sich sowohl die Schwefelsäure als auch das Harzöl, aber darauf nur die Schwefelsäure, was auch mit dem reinen Öl ge-

schicht. Zuletzt wird es über Kalium destillirt, was auch darauf einwirkt, so dass es nicht mehr als höchstens 3 Mal darüber abdestillirt werden muss, da das Kalium auch aus dem reinen Öl Kohle abscheidet und sich mit einer schwarzen Rinde überzieht, die sich ablöst und abfällt. So gereinigt hat es folgende Eigenschaften: Es ist ein klares farbloses Liquidum, schwerflüssiger als die Harznaphtha, riecht anders wie diese, schmeckt stechender und zugleich etwas bitter. Specif. Gewicht = 0,87 bei + 13°. Kocht bei + 150° und destillirt unverändert über. Specif. Gewicht in Gasform = 4,244. Zu Schwefel, Jod und Chlor verhält es sich wie die Harznaphtha. Es lässt sich leicht mit Ölen mischen und löst Harze auf. Seine Zusammensetzung ist:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	90,25	9	90,17
Wasserstoff . .	10,05	12	9,83,

Atomgewicht = 762,82. In Gasform besteht es aus:

9 Volumen Kohlenstoffgas = 7,5852
12 Volum. Wasserstoffgas = 0,8256,

$$\text{condensirt zu 2 Vol. Harzöl} = \frac{8,4108}{2} = 4,2054,$$

was nahe genug mit dem durch directe Versuche bestimmten specif. Gewicht übereinstimmt.

Wird es auf ähnliche Weise, wie die Harznaphtha, mit Chlor behandelt, so liefert es ein ähnlich beschaffenes Chlorür, das aber einen viel schwächeren und ganz verschiedenen Geruch besitzt.

Von Salpetersäure wird es, auch ohne Beihülfe von Wärme, angegriffen, aber heftiger beim Kochen; es entwickeln sich rothe Dämpfe, vermischt mit ein wenig Blausäure. Das Öl löst

sich ganz auf zu einer farblosen Flüssigkeit, aus der sich beim Erkalten weisse Flocken, theils in der Flüssigkeit, theils auf der Oberfläche derselben absetzen. Der neu gebildete Körper gleicht nach dem Waschen mit Wasser im Ansehen einem Fett. Er löst sich augenblicklich in Kalihydrat mit tiefrother Farbe. Er verändert sich dabei und Säuren fällen aus der Lösung einen rothen Körper.

Huile fixe. Wir kommen nun zu dem Fabrik-Producte, was diesen Namen erhalten hat. Es ist ein dickes, ölähnliches Liquidum von braungelber Farbe, die an den Kanten blau erscheint, es opalisirt und ist oft trübe. Man klärt es in Fabriken durch Behandlung mit einer Lauge von kaustischer Pottasche von 41° Beaumé, und benutzt es darauf zum Anstreichen der Aussenseite von Gebäuden. Das rohe Huile fixe enthält Essigsäure, ein wenig Kreosot und eine bituminöse Substanz, deren sich das Kali daraus bemächtigt, worauf ein wenig flüchtiges Öl zurückbleibt, vermischt mit den beiden eben beschriebenen Ölen, mit Naphthalin und einer krystallisirenden Substanz, welche dieselbe ist, die in dem zuletzt übergehenden Product enthalten ist und Matière solide genannt wird. Das erste von diesen haben sie *Retinole* genannt, was wir mit *Harzthran* übersetzen wollen, und die letzte hat den Namen *Métanaphthaline* erhalten, welchen wir mit *Harzfett* übersetzen wollen.

Der *Harzthran* wird durch Destillation des Huile fixe erhalten, wobei man weder das zuerst Übergehende, was Harznaphtha und Harzöl enthält, noch das zuletzt Kommende, was Harzfett

enthält, für die weitere Behandlung aufsammelt. Aber auch das in der Mitte besonders aufgesammelte Product muss aufs Neue mehrere Male (Pelletier und Walter wiederholten sie 12 Male) einer ähnlich beschaffenen fractionirten Destillation unterworfen werden, wenn man gehörig sicher werden will, dass man diese fremden Stoffe abgeschieden habe. Dennoch bleibt Naphthalin darin zurück, welches zur Entfernung so oft wiederholte Behandlungen mit concentrirter Schwefelsäure, dann mit Kalilauge und Umdestillirungen erfordert, bis man ein farbloses Liquidum hat, das bei + 238° kocht. Aber auch der Harzthran wird dabei durch die Schwefelsäure partiell zerstört, die einen Theil davon auflöst und die aufgelöste Portion verkohlt, wodurch man bei jeder Wiederholung eine Portion von dem Harzthran verliert. So lange noch etwas Harzöl zurück ist, wird der Harzthran durch Schwefelsäure roth, aber er wird grün, wenn das Harzöl weggeschafft ist. Es ist wahrscheinlich, dass die vielfachen Repetitionen des Reinigungsprocesses vermieden werden können, wenn man das Huile fixe in einem Destillationsgefäss bei + 160° oder ungefähr so heiss erhielte, während Wasserdämpfe durch dasselbe geleitet würden, in denen dann die flüchtigeren Producte mit einer besonderen Leichtigkeit abdunsteten, so dass wenig davon zurückbliebe. Das Naphthalin destillirt z. B. mit der grössten Leichtigkeit mit Wasser über, und dasselbe ist sicher auch mit den andern der Fall.

Der Harzthran hat folgende Eigenschaften: Er ist ein farbloses, klares, schwerflüssiges, fettig anzufühlendes Öl, geruch- und geschmacklos.

Specif. Gewicht = 0,9. Kochpunkt zwischen + 236° und + 244°. Mit völliger Sicherheit hat der Kochpunkt nicht bestimmt werden können, weil er bei der Destillation einem geringen Theile nach, in einen flüchtigen und einen weniger flüchtigen Körper zersetzt wird, aber sie haben + 236 als der Wahrheit am nächsten betrachtet. Specif. Gewicht in Gasform = 7,11. Er verändert sich nicht im Sonnenlichte, verflüchtigt sich langsam in der Luft, so dass ein Fettfleck, den er auf Papier macht, allmälig wieder verschwindet. Er löst Schwefel und Jod in grösserer Menge auf, als die vorhergehenden Körper, wahrscheinlich weil die Temperatur höher gegeben werden kann. Der Schwefel schiesst beim Erkalten durchscheinend daraus an. Er wird nicht durch Kalium verändert; schwärzt sich dieses darin, so erweist sich daraus die Gegenwart von Harzöl. Chlor verbindet sich damit nahe beim Kochpunkte, es entwickelt sich Salzsäuregas, während ein zähes, durchscheinendes, bei gewöhnlicher Temperatur nicht mehr flüssiges Chlorür erhalten wird. Dieses hat einen schwachen Rosengeruch, sinkt im Wasser unter, ohne sich aufzulösen, und brennt schwieriger als die vorhergehenden Chlorverbindungen. Salpetersäure zersetzt den Harzthran in der Wärme, ohne Entwickelung von Blausäure, und es bleibt ein ölartiges, stark gefärbtes Product zurück. Er absorbirt sein doppeltes Volum schwefliger Säure. Alkalien verändern ihn nicht. Er mischt sich mit Ölen und löst Harze auf. Kopal und Caoutchouc schwellen darin auf, das letztere wird leicht mit Verlust seiner Elasticität davon aufgelöst, der erstere wird dagegen wenig

aufgelöst. Er wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	92,49	1	92,35
Wasserstoff . .	7,76	1	7,65.

Er besteht also aus einer gleichen Anzahl von Atomen Kohlenstoff und Wasserstoff, und ist eine polymerische Modification von CH. Die Anzahl von den darin enthaltenen Atomen kann sonst auch noch aus seinem specif. Gewicht in Gasform geschlossen werden, denn

8 Volumen Kohlenstoffgas . . = 6,7424
8 Volumen Wasserstoffgas . . = 0,5504

condensirt zu 1 Volumen . . . . = 7,2928.

Daraus folgt, dass er entweder = C^8H^8 ist, oder, wenn hier, wie es bei den vorhergehenden unwidersprechlich der Fall ist, das Atom von 2 Atomen ausgemacht wird, so dass sich 16C + 16H auf 2 Volumen verdichtet haben, = $C^{16}H^{16}$. Was von diesen das Richtigere ist, kann noch nicht mit völliger Sicherheit bestimmt werden.

Matière solide. Diese ist blaugrün, hat Butter-Consistenz und wird von Harzfett und ein wenig Naphthalin ausgemacht, durchmischt mit Harzthran. Bei der Umdestillirung geht zuerst Harzthran und Naphthalin über und darauf kommt bei einer viel höheren Temperatur das Harzfett in Gestalt eines weissen Rauchs, der in dem Retortenhalse wachsähnlich erstarrt oder geschmolzen in die Vorlage abfliesst. Bei noch höherer Hitze, in welcher das Glas zu erweichen anfängt, kommen gelbe und anfangs etwas grüne Dämpfe, die, wenn die Operation nicht unterbrochen wird, sich mit dem Harzfett mischen. Der gelbe Stoff ist ein

gewöhnliches Endproduct der Destillation harzartiger Körper.

Das Destillations-Product wird durch Pressen zwischen Löschpapier von anhängendem Harzthran befreit, darauf bis zur Sättigung in kochendem wasserfreien Alkohol aufgelöst, der Auflösung Blutlaugenkohle zugesetzt und kochend filtrirt. Die Lösung setzt dann beim Erkalten das Harzfett in Krystallen ab, die aufs Neue ein Paar Mal umkrystallisirt werden müssen. Diese Krystalle werden darauf getrocknet, mit kalter concentrirter Schwefelsäure zusammen gerieben, die einen kleinen Rückhalt von Harzthran zerstört, und nun im Wasserbade geschmolzen. Das Fett schwimmt dabei oben auf, wird nach dem Erstarren abgenommen, gewaschen und mit wasserfreiem Alkohol umkrystallisirt. Wenn es vollkommen rein ist, so wird die Schwefelsäure davon weder grün noch roth.

Das Harzfett ist weiss, krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättern, ist geschmacklos und riecht schwach nach Wachs. Es schmilzt bei + 67° und erstarrt krystallinisch. Es kocht bei + 365° und destillirt unverändert über. Es ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem oder wasserhaltigem Alkohol, leichtlöslich in kochendem wasserfreien Alkohol, Äther, Terpenthinöl Harznaphtha, Harzöl und Harzthran. Es lässt sich mit Schwefel zusammen schmelzen, wird nicht von Kalium verändert, löst sich nicht in Kalihydrat, wird von Schwefelsäure nur in höherer Temperatur angegriffen, wobei sich schweflige Säure entwickelt und die Masse verkohlt wird. Salpetersäure verwandelt es in einen ochergelben,

harzähnlichen Körper. Chlor, in geschmolzenes Harzfett eingeleitet, entwickelt Salzsäure und bildet einen grünlichen, harzähnlichen, in wasserfreiem Alkohol weniger leicht löslichen Körper, als Harzfett.

Das Harzfett wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	93,71	5	93,87
Wasserstoff . .	6,45	4	6,13

Es hat also die procentische Zusammensetzung des Naphthalins, woher Pelletier und Walter den Namen *Métanaphthaline* hergeleitet haben.

Dumas*) hat die angeführten Analysen wiederholt und sie richtig gefunden. Bei dem zuletzt angeführten erhielt er etwas abweichende Resultate. Er hält es daher nicht für isomerisch mit dem Naphthalin. Die Analysen gaben:

	Gefunden				Atome	Berechnet
Kohlenstoff	93,1	93,7	93,3	93,6	16	93,28
Wasserstoff	7,1	6,9	7,0	7,1	14	6,72.

Es kann allerdings nicht geläugnet werden, dass diese Zusammensetzungsformel auch einige Wahrscheinlichkeit für sich hat. Es wäre dann Harzthran $C^{16}H^{16}$, aus dem 2 Atome Wasserstoff weggegangen wären $= C^{16}H^{14}$. Dumas nennt es *Rétisterène*.

Naphthalin.

Diese Bemerkung veranlasste Dumas zu erneuerten analytischen Untersuchungen der Zusammensetzung des Naphthalins und des Paranaphthalins, bei denen er folgende Resultate erhielt:

	Naphthalin aus den Producten von Harz.					Naphthalin aus Steinkohlentheer.			Paranaphthalin.
Kohlenstoff .	94,2	94,2	94,27	94,9	94,9	94,55	94,2	94,55	93,80
Wasserstoff .	6,3	6,3	6,26	6,2	6,1	6,50	6,3	6,20	6,06.

*) Poggendorff's Annal. XLIV. pag. 410.

Aus diesen Analysen zieht Dumas das Resultat, dass das Atomgewicht des Kohlenstoffs zu hoch angenommen worden sei und dass es 75,9 oder höchstens 76,0, anstatt 76,44 sein müsse, wie ich bereits S. 213 angeführt habe. Werden die angeführten Analysen nach 76 als Atomgewicht des Kohlenstoffs berechnet, so stimmen sie sehr wohl mit der Rechnung, die nach diesem Atomgewicht giebt: $C^6H^4 = 93{,}8$ Kohlenstoff und 6,2 Wasserstoff. Es ist jedoch offenbar, dass Analysen, die Resultate geben, welche so wenig übereinstimmen, dass in dem Kohlenstoffgehalt das Minimum 93,8 und das Maximum 94,9 und in dem Wasserstoffgehalt das Minimum 6,06 und das Maximum 6,5 ist, eine unentdeckte und deshalb nicht vermiedene Veranlassung zu Beobachtungsfehlern einschliessen. Erst durch constante Resultate würde etwas in Rücksicht auf die Fehlerhaftigkeit in dem Atomgewicht der Kohle geschlossen werden können. Wie versichert man sich z. B., ob das Naphthalin für die Analyse absolut rein sei? Ich werde einen neuen Beweis für die Variationen und Unsicherheiten in den Analysen des Naphthalins anführen.

Woskresensky*) hat unter Liebig's Leitung das Naphthalin analysirt. Folgende Übersicht zeigt die Resultate von 8 Analysen:

Kohlenstoff	93,668	93,940	94,345	94,494	94,560	94,598	94,625	95,027.
Wasserstoff	6,142	6,060	6,206	6,526	5,440	6,280	6,528	5,383.

Diese Resultate zeigen offenbar, dass in den Versuchen eine Veranlassung zu Beobachtungsfehlern verborgen liegt, die man nicht findet, weil

*) Annal. der Pharmac. XXVI. pag. 60.

man die Ursache der Ungleichheit der Analysen nicht in einer solchen sucht, sondern den Abweichungen durch ein verändertes Atomgewicht des Kohlenstoffs oder durch eine veränderte Formel für die Zusammensetzung des Naphthalins abhelfen will, was jedoch nicht im Geringsten dazu beiträgt, die analytischen Resultate mit einander in Übereinstimmung zu bringen, was die erste Bedingung ist, die zur Veränderung in den theoretischen Ansichten berechtigt. Woskresensky nimmt an, dass die Analysen, welche den grössten Kohlenstoffgehalt gegeben haben, am wahrscheinlichsten die richtigeren seien, und dass die Formel des Naphthalins C^3H^2 oder C^6H^4 sei. Er fand das specif. Gewicht des Gases = 4,571 in einem Versuche, und 4,672 in einem anderen. Dumas hatte 4,528 gefunden. Besteht das Naphthalin nach der gewöhnlichen Annahme aus 10 Vol. Kohlenstoffgas und 8 Vol. Wasserstoffgas, verdichtet auf 2 Volumen, so wiegt sein Gas = 4,495; besteht es aber aus 3 Vol. Kohlenstoffgas und 2 Vol. Wasserstoffgas, verdichtet auf 1 Volum, so wiegt es 2,666, und aus 6 Vol. Kohlenstoffgas und 4 Vol. Wasserstoffgas, verdichtet auf 1 Volum, so wiegt es 5,332, welche beiden so sehr von dem Versuche abweichen, dass es sich hinreichend daraus erweist, dass das Naphthalin diese Zusammensetzung nicht haben kann.

Marchand*) hat ohne andere Absicht, als den Gebrauch von Körken mit der Anwendung von Caoutchoucröhren, als Verschluss des analytischen Apparats für die Verbrennung mit Kupferoxyd,

*) Journ. für pract. Chemie. XIII. pag. 311.

zu vergleichen, das Naphthalin analysirt und folgendes Resultat erhalten:

	Kork	Caoutchouc	Atome	Berechnet
Kohlenstoff .	93,65	93,82	10	93,87
Wasserstoff .	6,35	6,18	8	6,13.

Offenbar stimmen diese beiden Analysen mit der Formel des Naphthalins = $C^{10}H^{8}$ überein, die letzte selbst bis in die letzte Decimale, in der sie erst eine Abweichung zeigt. In wie weit Marchand dabei besser, als die, welche vor ihm das Naphthalin analysirt haben, die Veranlassung zu Beobachtungsfehlern vermieden habe, kann aus den kurzen Angaben, die nicht zum Zweck hatten, als entscheidend aufzutreten, nicht beurtheilt werden.

Flüchtige Brandöle aus Harz.

Couërbe*) hat einige flüchtige Brandöle untersucht, die sich durch starke Compression aus dem Gas verdichten lassen, welches in einer Gaslicht-Anstalt durch trockne Destillation von Harz erhalten worden war, vermischt mit ein wenig Fett. Das Öl war braun, roch nach Phosphorwasserstoffgas und löste Caoutchouc sehr leicht auf. Nach den bekannten Versuchen von Faraday über die Brandöle, welche sich auf gleiche Weise auf dem Steinkohlengase verdichten lassen (Jahresb. 1827 S. 92), nach denen sie aus mehreren, vermischten, sauerstofffreien Ölen bestehen, mit welchen es glücken kann, irgend eins daraus zu isoliren, dadurch, dass es viel flüchtiger ist, als die übrigen, hat Couërbe geglaubt, dass es ihm glücken werde, einigermaassen isolirte Öle zu erhalten, wenn er bei der Destillation des Gemisches

*) Ann. de Ch. et de Phys. LXIX. pag. 148.

das auffinge, was während eines, um wenige Grade sich erhöhenden Kochpunktes überdestillire. Er fand, dass das Öl bei + 28° zu kochen anfing, und sammelte das auf, was überging, bis der Kochpunkt von + 28° bis auf + 32° gestiegen war. Als darauf der Kochpunkt während fortgesetzter Destillation auf + 50° gestiegen war, fing er besonders auf, was überging zwischen + 50° und + 55°, zwischen + 65° und + 70°, zwischen + 80° und + 85°, zwischen + 90° und + 100° und zwischen + 140° und + 150°.

Diese verschiedenen Portionen wurden umdestillirt, analysirt und das specif. Gewicht derselben in Gasform nach Gay-Lussac's Methode bestimmt. Die Resultate davon führe ich, mit Übergehung der Einzelnheiten nur in Tabellenform auf:

	Kochpunkt.	Specif. Gewicht in flüssiger Gestalt bei + 15°.	Formel.	Gefundenes specif. Gewicht in Gasform.	Berechnetes specif. Gewicht in Gasform.
1.	28° — 30°		$C^4 H^8$	2,00	1,9600
2.	50°	0,709	$C^5 H^8$	2,354	2,3847
3.	80° — 85°	0,8022	$C^6 H^8$	2,802	2,8066
4.	100°	0,821	$C^7 H^8$	3,340	3,225
5.	135°—140°	0,835	$C^8 H^8$	3,765	3,646
6.	70°	0,7524	$C^{14} H^{22}$	2,637	2,665.

Von den hier aufgezählten hat Nr. 1 dieselbe Zusammensetzung und dasselbe specif. Gewicht, wie das flüchtige Öl, das Faraday (Jahresb. 1827 S. 98) beschrieben hat. Aber Faraday's Öl hatte seinen Kochpunkt unter 0° und war bei 0° gasförmig.

Nr. 3 hat dieselbe Zusammensetzung, wie das Harzöl (S. 614), aber es ist flüchtiger, auch hat es ein anderes specif. Gewicht in Gasform. In

dem Harzöl haben sich 9 Vol. Kohlenstoffgas und 12 Vol. Wasserstoffgas auf 2 Vol. verdichtet. In Nr. 3 haben sich 6 Vol. Kohlenstoffgas und 8 Vol. Wasserstoffgas auf gleiche Weise zu 2 Vol, verdichtet.

Nr. 4 betrachtet Couërbe selbst für identisch mit der Harznaphtha (S. 611).

Nr. 5 hat die procentische Zusammensetzung des Harzthrans, aber nur die Hälfte von dessen specif. Gewicht in Gasform. Wenn der Harzthran $C^{16}H^{16}$ ist, so ist das hier beschriebene Öl C^8H^8, dessen 16 einfache Volumen sich auf 2 Vol. verdichtet haben.

Nr. 6 zeigt einen höchst wichtigen Umstand. Es war zwischen + 60° und + 70° überdestillirt. Es konnte nicht auf eben so einfache Verhältnisse zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff reducirt werden, wie die übrigen, und zeigt, dass bei diesem Punkt während der Destillation das meiste von dem flüchtigsten Öl weggegangen, und ein oder mehrere weniger flüchtige nun noch zurückgeblieben waren, in welchen grössere Unterschiede in den relativen Atomzahlen der Elemente stattfinden. Eine Einmischung von den ersteren in den letzteren hat also die Complication in dem scheinbaren Atom-Verhältniss gemacht. Couërbe hat für diese Verbindungen Formeln und eine Nomenclatur gegeben. In den Formeln nimmt er das Atom des Kohlenstoffs nur halb so hoch wie gewöhnlich an; er gehört also zu denen, die das Atom der Kohlensäure aus 2 Atomen Kohlenstoff und 2 Atomen Sauerstoff bestehend annehmen. Die Formeln werden dann C^4H^4, C^5H^4, C^6H^4, C^7H^4, C^8H^4, $C^{28}H^{22}$. Die Nomenclatur:

Tetracarbure, *Pentacarbure*, *Hexacarbure*, *Heptacarbure* und *Octacarbure quadrihydriques* und *Polycarbure hydrique*.

Die hier dargestellten einfachen Verhältnisse zwischen den Atomen von Kohlenstoff und Wasserstoff sind interessant, aber die Übereinstimmung zwischen dem gefundenen und berechneten specif. Gewicht ist gar zu gross, als dass sie Vertrauen erregen könnte. Was man mit völliger Sicherheit sagen kann, ist, dass keiner von den untersuchten Körpern völlig rein sein konnte, und dass die Einmischung von den vorhergehenden oder nachfolgenden Abweichungen in den Versuchen zur Bestimmung des specif. Gewichts des Gases veranlassen musste. Solche Bestimmungen von einfachen Atom-Verhältnissen, scheinbar bestätigt durch so scharfe Proben, wie das specif. Gewicht in Gasform, gehören zu den verwirrendsten und irreführendsten, die die Wissenschaft bedrohen, und sie wird wirklich bedroht von einer überhand nehmenden Leichtfertigkeit in der Anstellung der Versuche und einer allzu grossen Sicherheit in der Art, wie man Schlüsse daraus zieht. Wenn die Kritik sie nicht mit ihrer Fackel beleuchtet, so wird die Wissenschaft bald mit Irrthümern und falschen Beweisen überfüllt sein.

Was würden wir von einem Chemiker sagen, der ein Gemisch von Wasser, Holzalkohol und Weinalkohol, gemacht in einem solchen Verhältniss, dass der Kochpunkt niemals + 100° erreicht, destillirte, die Producte fractionirte, dieselben nach Couërbe's Weise analysirte, ihr specif. Gewicht in Gasform bestimmte und die Zahl durch einen Divisor von den Gewichten der einfachen

Volumina approximativ machte zu der gefundenen Zahl, wie z. B. Conërbe hier bei Nr. 6 14 Vol. Kohlenstoffgas und 22 Vol. Wasserstoffgas sich zu 5 Vol. von der angenommenen Verbindung verdichten lässt? Ich brauche nicht das Urtheil auszusprechen, was jeder Sachkenner darüber fällen würde.

Idrialin, Destillations-Product von Bernstein.

Pelletier und Walter*) haben unter den Producten der trocknen Destillation von Bernstein einen krystallisirenden Körper gefunden, der kaum in Alkohol und Äther löslich ist und welcher durch concentrirte Schwefelsäure blau wird. Er wurde bestehend gefunden aus C = 95,69, H = 5,64 (Überschuss = 1,33 Proc.); darnach scheint er identisch mit Idrialin zu sein. Bis dieses mit völliger Sicherheit ausgemittelt sein wird, nennen sie ihn *Succistérène*. Wie er abgeschieden wird, ist nicht angegeben.

Destillations-Producte von Elaidin.

Brandes**) hat die Producte der trocknen Destillation des aus Cocosnüssen ausgezogenen Elaidins (Brandes's Cocin) studirt. Es giebt in dem ersten Stadium Elaidinsäure, ein äusserst scharf riechendes Öl (Brandes's Acrolein), welches ein Gemisch von Brandöl mit einem höchst flüchtigen aldehydartigen Körper ist; später wird die Masse in der Retorte schwarz, das Übergehende erstarrt krystallinisch und das Brandöl wird allmälig immer brauner. Das krystallisirende reagirt sauer, und Alkali zieht daraus ein Fett, eine noch nicht genauer untersuchte Säure, und lässt Paraffin ungelöst zurück. Das Brandöl ist von

*) Comptes Rendus. 1838. 1 Sem. p. 915.

**) Archiv der Pharmac. XV. pag. 130.

der gewöhnlichen doppelten Art, ein Theil verharzt sich leicht durch Oxydation und ein anderer Theil erhält sich. Mit Schwefelsäure wird Eupion erhalten.

Öle in trockner Destillation mit Schwefel u. s. w.

Reinsch *) hat fette Öle mit verschiedenen Zusätzen von Schwefel destillirt, und den Verlauf dabei beschrieben. Da er aber kein Product genauer untersucht hat, so würde ein detaillirter Auszug aus der Beschreibung eine nichts aufklärende, chaotische Masse ausmachen. So viel kann gesagt werden, dass Brandöle dabei gebildet werden, die Schwefel enthalten, und dass nach der Erhitzung des Rückstandes bis zum Glühen eine schwefelhaltige Kohlenmasse zurückbleibt. Auch wird dabei Schwefelwasserstoffgas entwickelt. Bei einem Versuch wurde ein Gas erhalten, das gleichzeitig gewürzhaft und nach Schwefelwasserstoff roch. Ob es ein einziges zusammengesetztes Gas oder ein Gemisch von Schwefelwasserstoffgas mit einem darin abgedunsteten flüchtigen Brandöl war, kann aus den Versuchen nicht gefolgert werden, wiewohl sie die Reactionen von Schwefelwasserstoff auf Metallsalze ausweisen. Die Annahme, dass dieses Gas bestehen soll aus einer Verbindung von Schwefelwasserstoffgas mit einem Ding, das er Pyrofett-Äther nennt, ist ganz ungereimt, eben so der Name Pyrofett. Was Pyrofett-Äther sein soll, kann man auch nicht verstehen. Die Abhandlung zeigt, dass der Gegenstand bearbeitet zu werden verdient, aber dies muss mit Gründlichkeit geschehen und auf eine solche Weise, dass dadurch der Gegenstand erledigt wird; die

*) Journ. für pract. Chemie XIII. p. 136.

Arbeit wird belohnend für den sein, welcher sie vornimmt.

Die fetten Öle geben bei der Destillation mit Phosphor die gewöhnlichen Producte, begleitet mit übergehendem Phosphor. Die am Ende zurückbleibende Kohle enthält Phosphor, und Phosphorsäure kann mit Wasser ausgekocht werden. Dabei bildet sich keine Spur von Phosphorwasserstoff.

Arsenik und Antimon scheinen unter ähnlichen Umständen ebenfalls nicht auf fette Öle einzuwirken. Ein wenig arsenige Säure bildete sich in dem Öl, aber kein Arsenikwasserstoffgas.

Rhodizinsäure. Werner*) hat die Rhodizinsäure untersucht. Seine Resultate weichen bemerkenswerth von denen von Heller (Jahresb. 1839 S. 512) ab. Er bereitete nach Heller's Methode das Kohlenoxydkalium aus dem Product der Kaliumbereitung, durch Abschlämmen mit Petroleum, Waschen des Abgeschlämmten mit Alkohol von 0,82 specif. Gewicht, und 12stündiges Trocknen in Löschpapier zwischen zwei reinen Ziegelsteinen. Die Masse, welche zurückblieb, wurde in einer Flasche mit sehr vielem Wasser (je mehr man nimmt, desto besser) vermischt, die Flasche wohl umgeschüttelt, mit Wasser gefüllt und in Ruhe gelassen. Die Flüssigkeit war farblos, und das Kohlenoxydkalium hatte sich in einen dunkel kirschrothen Niederschlag verwandelt, der auf dem Filtrum gesammelt und ein Paar Mal mit Wasser gewaschen wurde. Er enthielt ein wenig Kohle und eine harzähnliche

*) Journ. für pract. Chemie XIII. p. 404.

Substanz eingemengt, die bei der Bereitung der Rhodizinsäure ohne Einfluss waren.

Die Kaliverbindung wurde mit Alkohol von 0,82 übergossen und mit verdünnter Schwefelsäure in kleinen Portionen nach einander vermischt, die nicht völlig ausreichte, alles zu zersetzen. Nachdem die Schwefelsäure mit Kali gesättigt worden war, wurde die purpurrothe Flüssigkeit abgegossen und verdunstet, wobei sie fast schwarze, in Wasser mit purpurrother Farbe lösliche Krystalle gab.

Die Kaliverbindung wird in Wasser auch durch Weinsäure zersetzt, was auch schnell geschieht. Die Lösung der Säure war rothgelb und gab mit essigsaurem Bleioxyd einen veilchenblauen Niederschlag, der sich nach dem Trocknen nicht durch verdünnte Schwefelsäure zersetzen liess, aber wohl durch Schwefelwasserstoff. Die Flüssigkeit war schwach gelblich, färbte sich aber während der Verdunstung in einer Evaporationsglocke roth, und setzte die Säure in kleinen schwarzen Dodecaëdern ab, auf denen sich darauf weniger regelmässige, dendritisch geformte Krystalle bildeten.

Ein anderer Theil des rhodizinsauren Kali's wurde mit einer Lösung von Chlorbarium behandelt. Nach einigen Stunden hatte es sich in rhodizinsaure Baryterde verwandelt, die ausgewaschen und mit so viel verdünnter Schwefelsäure behandelt wurde, dass diese nicht hinreichte, sie ganz zu zersetzen. Sie gab eine ähnlich beschaffene Rhodizinsäure, vermischt mit einigen wenigen Spuren von farblosen Krystallen. Da Heller die Säure farblos erhalten hat, so vermuthet Wer-

ner, dass sie eine veränderte, vielleicht isomerische Modification gewesen sei, welche bei der Sättigung mit Basen wieder in den veränderten Zustand zurückgehe.

Werner beschreibt die Rhodizinsäure auf folgende Weise: Sie schiesst in schwarzen Krystallen an, die sich leicht in Wasser und Alkohol lösen; eine concentrirte Lösung ist tief roth, eine verdünnte gelb. Sie schmeckt schwach zusammenziehend, röthet Lackmus und verwandelt sich allmälig in eine Lösung von Krokonsäure und Oxalsäure, was durch Zusatz von concentrirten Säuren befördert wird. Sie giebt schwerlösliche Salze mit den meisten Basen und fällt sie also aus den Salzen von mehreren stärkeren Säuren. Die Niederschläge sind schön roth in mehreren Abstufungen. Der Barytniederschlag ist besonders schön, und Chlorbarium ist ein zuverlässiges und empfindliches Reagens dafür. Dasselbe ist auch essigsaures Bleioxyd, welches einen veilchenblauen Niederschlag giebt. Bei der trocknen Destillation giebt sie Wasser, einen rothbraunen Dampf, der sich zu sublimirter Rhodizinsäure condensirt, darauf wird sie verkohlt, die Dämpfe werden grau und darauf gelb, mit dem Geruch nach angebrannten Stoffen. Aus dem, bis zum anfangenden Glühen erhitzten Kohlenrückstande kann mit Wasser noch eine Spur von unveränderter Säure ausgezogen werden.

Das Kalisalz erhält man am besten rein, wenn das weniger reine erste Salz mit Alkohol und Schwefelsäure zersetzt und das Salz aus der erhaltenen sauren Flüssigkeit mit einer Lösung von Kalihydrat in Alkohol gefällt wird. Es ist sehr

schwerlöslich in kaltem Wasser und unbedeutend mehr in warmem.

Das Bleioxydsalz ist veilchenblau und wird durch Schwefelsäure nur dann zerzetzt, wenn es noch nicht getrocknet worden ist.

Thaulow*) hat das rhodizinsaure Bleioxyd analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	9,47	7	9,87
Sauerstoff . . .	14,36	7	12,93
Bleioxyd . . .	76,17	3	77,20.

Thaulow ist, weil er die Analyse nur ein Mal gemacht hat, seiner Sache nicht ganz gewiss, wenn sie auch zeigt, dass 1 Atom Rhodizinsäure $C^7 O^7$ unmittelbar in 1 Atom Krokonsäure, $C^5 O^4$, und 1 Atom Oxalsäure, $C^2 O^3$, zerfallen kann. Diese Säure verdient eine vollständige Untersuchung.

Pflanzenanalysen.

Müller**) hat das Tropaeolum majus analysirt und darin eine geringe Menge einer neuen, krystallisirenden, in Wasser, Alkohol und Äther löslichen Säure gefunden, die er *Tropäolsäure* genannt hat. Reinsch***) hat den Storax calamita, und Schlesinger****) den Polyporus suaveolens analysirt.

Verwandlung organischer Stoffe in der Erde.

Im Jahresberichte 1837, S. 368, erwähnte ich der Brod ähnlichen Kuchen, welche zuweilen in den Torfmooren von Schonen gefunden werden, und welche die Bauern Pysslingebröd nennen. Ein solcher war von Hünefeld analysirt wor-

*) Annal. der Pharmac. XXVII. pag. 1.

**) Daselbst. XXV. pag. 207.

***) Buchners Repert. Z. R. XIII. p. 289. XIV. p. 202.

****) Daselbst pag. 289.

den, der gefunden hatte, dass die Bestandtheile des Brodes in ein dem Asphalt ähnliches Harz und in eine kohlige Substanz verwandelt worden seien. Nilsson dagegen hatte diese Kuchen für eine Aufbewahrungs- und Transport-Form des Harzkitts gehalten, womit unsere Vorfahren ihre aus Feuerstein geschlagenen Werkzeuge an Handgriffen von Holz befestigt haben und bemerkt, dass der an Geräthschaften noch zuweilen übriggebliebene Kitt ganz dasselbe Harz sei, wie das im Pysslingebröd. Hünefeld *) hat seine Ansicht zu vertheidigen und zu zeigen gesucht, dass diese Kuchen wirklich Brod gewesen sein könnten, durch die Bemerkung, dass Asphalt und Steinkohlen nicht von Anfang gewesen seien, was sie sind, und dass die letzteren aller Wahrscheinlichkeit nach Producte der Verwandlungen von Torfmooren seien; zur Stütze führt er die Versuche an, wodurch Holz in bituminöse Kohle verwandelt worden ist. Was Hünefeld angeführt hat, mag seinen Werth haben. Nilsson hat in der Masse unter dem Mikroskop Stückchen von Bernstein gesehen, welche die Frage zu entscheiden scheinen, aber diese hat Hünefeld nicht entdecken können. Bedenkt man dabei, dass ein ins Wasser gefallenes Brod aufweicht, aufquillt, zerfällt, dass die Stärke, welche einen so hauptsächlichen Theil davon ausmacht, allmälig in Dextrin und Zucker verwandelt wird, die sich in der sie umgebenden Flüssigkeit auflösen, so wird es ziemlich klar, dass schon in wenig Monaten nichts mehr davon übrig ist, was die Form eines Brodes hat, noch weniger erhalten

*) Journ. für pract. Chemie XV. pag. 456.

sich die Biegungen und Unebenheiten, welche solche Brode beim Trocknen annehmen. Man kann also behaupten, dass die erhaltene Form beweist, dass das ins Wasser gefallene und darauf mit Torf umwachsene Pysslingebröd von Anfang an ein anderer Körper gewesen sein muss, der vom Wasser nicht aufgeweicht und durchtränkt wurde, und dessen Bestandtheile mit der Länge der Zeit nicht durch das Wasser ausgezogen werden konnten. Es ist daher ganz gewiss etwas anderes als Brod gewesen. Mehr kann die Chemie nicht über seine Herkunft aufklären. Nilsson's Vermuthung hat viele Wahrscheinlichkeit für sich und sie ist nicht im Widerspruche mit dem was aus chemischen Gründen geschlossen werden kann.

Thierchemie.

Vermögen der Nervenkraft, feine Nadeln von weichem Eisen zu magnetisiren.

Bekanntlich hat man schon längst das Dasein elektrischer Ströme bei der Thätigkeit der Nervenkraft vermuthet. Prevost*) hat diese Vermuthung auf die Weise zu controliren versucht, dass er bei einem Frosch sehr feine Nadeln von weichem Eisen rechtwinklich auf die Richtung stellte, in welcher nach seiner Meinung die Nerven ihren Einfluss zur Erregung der Muskelbewegung ausüben. Als diese Nerven am Ursprung des Gehirns gereizt und in Folge davon Muskelbewegungen veranlasst wurden, fand er, dass das Ende der Nadel, welche in feinen Eisenspänen lag, diese letzteren in dem Augenblick anzog, wo in den Muskeln eine Zuckung entstand, und dass, wenn diese aufhörte, die Eisenpartikelchen wieder abfielen. Dieser Versuch ist von so interessanter Natur, dass man wohl hoffen darf, er werde hinreichend variirt werden, um daraus ein entscheidendes Resultat ziehen zu können. Prevost hat ausserdem durch eine 400 fache microscopische Vergrösserung ganz deutlich zu sehen geglaubt, dass die im Jahresberichte 1825 S. 218 gemeinschaftlich von ihm und Dumas geäusserte

*) Comptes Rendus 1838. 1 Sem. pag. 19. L. and E. Phil. Mag. XII. pag. 293.

Idee über die Ursache der Muskelbewegung richtig sei.

Elektrische Ströme bei lebenden Thieren.

Matteucci*) hat eine Menge von Versuchen angestellt, um das Dasein elektrischer Ströme bei lebenden Thieren, besonders Fröschen, darzulegen. Das von Humboldt zuerst angegebene Phänomen, dass nämlich, wenn man einen von den blosgelegten Muskeln des Frosches mit dem Ende eines abgeschnittenen und hervorgezogenen Nervens berührt, in den Muskeln, zu welchen der Nerv geht, Zuckungen entstehen, macht das Grundfactum seiner Untersuchung aus, welche die Richtigkeit dieser Beobachtung bestätigt und die Umstände zeigt, unter welchen der Versuch am besten glückt, gleichwie das Phänomen auch wieder hervorgerufen werden kann, wenn es anfängt aufzuhören, nämlich wenn man den Muskel mittelst eines Pinsels mit Kalihydrat oder Salzsäure bestreicht; dass dieser Strom von + E. in dem Nerven stets in der Richtung von dem Gehirn nach den Extremitäten geht, auch nachdem er durch Alkali oder Säure wieder hervorgerufen werden musste, die, wiewohl sie elektrochemisch entgegengesetzt sind, die Richtung des Stroms nicht verändern; und endlich, dass der Strom hier weder durch thermoelektrische noch durch gewöhnliche hydroelektrische Veranlassung entsteht, sondern dass er eine noch unbekannte, in der Natur der Nerven begründete Ursache hat.

Können Thiere Stickstoff aus der Luft aufnehmen?

Boussingault**) hat die Frage zu erledigen gesucht, ob die Thiere aus der atmosphärischen

*) Annal. de Ch. et de Phys. XLVIII. pag. 93.

**) Comptes Rendus 1839. 2 Sem. pag. 1157.

Luft irgend einen Theil von dem Stickstoff aufnehmen können, der einen Bestandtheil ihrer Körper ausmacht? Er liess ein Pferd mit gewogenen Mengen Heu und Hafer, deren Zusammensetzung bekannt war, füttern und sammelte 3 Tage lang ihre Excremente und ihren Harn, die getrocknet, gewogen und einer Elementar-Analyse unterworfen wurden. Dabei zeigte sich, dass die letzteren bedeutend weniger von den Bestandtheilen enthielten, welche die ersteren enthalten. Es fehlten darin zusammen für die 3 Tage 24 Grammen Stickstoff, von denen Boussingault glaubt, dass sie durch das Athmen mit der ausgeathmeten Luft weggegangen seien, da man durch die Versuche von Dulong und Anderen weiss, dass Stickstoff bei dem Athmen gasförmig von den Lungen ausgesondert wird. Der Kohlenstoff, welcher in den Excrementen fehlte, wurde seiner ganzen Menge nach in der Quantität von Kohlensäure wiedergefunden, welche, nach einigen Versuchen über die Quantität und Mischung der gewechselten Luft für jeden Athemzug berechnet, mit der ausgeathmeten Luft wegging. Die relativen Quantitäten von Sauerstoff und Wasserstoff sind aus beiden weniger leicht genau zu vergleichen, da beide Bestandtheile von Wasser sind, welches bei fast allen Processen des lebenden Körpers zersetzt und wieder gebildet wird. Wiewohl ein Versuch von dieser Beschaffenheit vielleicht nicht so entscheidend werden kann, wie es zu einer definitiven Beantwortung der vorgelegten Frage erfordert wird, so ist er doch im Zusammenhange mit den vorher angestellten Untersuchungen, auf anderem Wege dieses Verhältniss auf-

zuklären, eine weitere Bestätigung ihrer Resultate, dass nämlich der Stickstoff nicht aus der Luft von den Thieren als Bestandtheil ihres Körpers aufgenommen werden kann, sondern dass seine ganze Menge aus der Nahrung hergenommen werden muss, weil im entgegengesetzten Falle die Ausleerungen von einem ausgewachsenen Thier, welches in einer bestimmten Zeit an Gewicht weder verliert noch zunimmt, mehr Stickstoff enthalten müssten, als die genossene Nahrung. Dieser Schluss wird auch ausserdem noch aus der Erfahrung bewiesen, dass Nahrungsstoffe, die keinen Stickstoff enthalten, wie z. B. Stärke, allein nicht das Leben der Thiere, selbst nicht das der grasfressenden, unterhalten können, indem sie dabei schnell abmagern und bald, d. h. höchstens nach 3 bis 4 Wochen, höchst abgemagert sterben, was unmöglich stattfinden dürfte, wenn die Organe des Thiers das Vermögen besässen, Stickstoff als Element organischer Verbindungen aus der Luft zu binden.

Bestandtheile des Bluts.

Mulder hat seine wichtigen Untersuchungen über die Zusammensetzung des Bluts fortgesetzt. Ich erwähnte bereits im vorigen Jahresberichte S. 534, dass Mulder den organischen Bestandtheil im Fibrin und Albumin, sowohl vegetabilischen als auch thierischen Ursprungs, von gleicher Beschaffenheit gefunden habe, und ich gab dort eine, aus Mulder's Analysen hergeleitete Formel für die Zusammensetzung dieses Körpers, reducirt zu einer so niedrigen Zahl, dass sie als das Oxyd von einem organischen Radical betrachtet werden kann. Hiergegen spricht jedoch der Umstand, dass, wenn dieser Körper wirklich ein so

niedriges Atomgewicht hätte, er sich mit unorganischen Oxyden in Verhältnissen verbinden müsste, welche damit entsprechend wären. Aber statt dessen zeigt es sich, dass in den gewöhnlicheren Verbindungen mit diesen sich eine Quantität von diesem Körper vereinigt, die dem 25fachen seines angenommenen Atomgewichts entspricht. Wiewohl also die Formel $= 2C^8H^{12}N^2 + 5O$ mit den Zahlen der Analyse übereinstimmt, so dürfte sie doch aus dem eben angeführten Grunde nicht für die richtige zu halten sein.

Die im Vorhergehenden erwähnten Verhandlungen z. B. über das Salicin und Phloridzin, weisen aus, dass es organische Verbindungen giebt, die in jedem Atom eine grössere Anzahl von einfachen Atomen enthalten, als mit dem Atom eines einzigen Oxyds vereinbar sind. Diese scheinen dann aus mehr als aus einem Oxyd zusammengesetzt zu sein, z. B. aus 1 Atom von dem einen Oxyd und 1, 2, 3 oder mehreren Atomen von dem anderen Oxyd, oder aus 2 Atomen von dem einen und 3, 5, 7 Atomen von dem anderen, wodurch die Zahl der zusammengelegten Atome sehr gross werden kann. Wenn sich diese dann unter einander auf eine solche Weise verbinden, dass das Oxyd, welches nur zu 1 Atom eingeht, sich mit anderen unorganischen oder organischen Oxyden verbinden lässt, ohne das damit primitiv verbundene andere Oxyd zu verlieren, so können wir sie nicht durch blosse chemische Verwandtschaft trennen, sondern nur durch die Metamorphose eines jeden Oxyds, wobei es uns jedoch nicht immer möglich wird zu unterscheiden, was Product wird und was Educt ist, und daraus folgt,

dass die Zeit vielleicht noch sehr fern sein kann, wo uns der Zufall auf die rationelle Zusammensetzung dieser Art Körper führen wird. Bis dahin müssen wir uns damit begnügen, die empirische Zusammensetzung einigermaassen sicher zu erforschen. Da die organische Chemie der Lebensprocesse von Einflüssen der katalytischen Kraft und von in den verschiedenen Organen abwechselnden Metamorphosen abzuhängen scheint, so sieht es aus, als bedürfe diese Operationsweise eines mehr zusammengesetzteren Materials, um aus einem und demselben Körper eine um so grössere Anzahl von verschiedenen Producten der Metamorphose entwickeln zu können. Es ist also sehr wahrscheinlich, dass die grössere Anzahl von, besonders thierischen Stoffen von solchen chemischen Verbindungen zwischen organischen Oxyden ausgemacht wurde, die alle für sich eine normale Zusammensetzung haben, die sich aber nicht durch Wahlverwandtschaft trennen lassen. Dieser Umstand erschwert unsere Untersuchungen im hohen Grade, aber ich bin überzeugt, dass es dem Genie, mit Benutzung dessen, was ein glücklicher Zufall bietet, einst noch glücken werde, zu rationellen Ansichten von einem grossen Theil derselben zu gelangen. Es wird sich dann zeigen, dass die auf der Grenze der organischen und unorganischen Natur stehenden Verbindungen von Säuren oder von Ammoniak mit organischen Körpern, die durch Wahlverwandtschaft nicht getrennt werden können, den Prototyp für einen grossen Theil der in der lebenden Natur hervorgebrachten Verbindungen ausmachen.

Auf meinem Wunsch hat Mulder die Güte

Dagegen hat Mulder gezeigt, dass das Fibrin auf 10 Atome Proteïn 1 Atom Schwefel und 1 Atom Phosphor enthält, die durch Auflösen in Essigsäure und Ausfällen mit Ammoniak sich nicht abscheiden lassen, die aber durch Auflösen in kaustischem Alkali von einer gewissen Concentration die Bildung von phosphorsaurem Alkali und Schwefelalkalimetall veranlassen. Da jedoch der Phosphor, so viel wir jetzt wissen, keine Verbindungen als zu 1 Doppelatom eingeht, so setzt dies voraus, dass sich 20 Atome Proteïn mit 1 Atom PS^2 verbunden haben. Und wenn dann der Phosphor auch nicht höher als bis zur phosphorigen Säure oxydirt wird, so setzt dies doch nur die Hälfte mehr Reducirtes voraus, als womit sich der Schwefel verbinden kann. Hierin liegt also noch einige Unsicherheit, weil kein Wasserstoffgas entwickelt wird. Das Albumin aus dem Blute hat ganz denselben Gehalt an Schwefel und Phosphor, wie das Fibrin, aber das Albumin aus dem Ei kann mit einem ungleichen Gehalt an Schwefel erhalten werden. Wird Eiweiss nach dem Zerreiben und Filtriren coagulirt, so ist es eben so zusammengesetzt, wie das aus dem Blute. Wird aber das freie Alkali in dem Eiweiss vor seiner Coagulirung so genau wie möglich mit Essigsäure neutralisirt, so enthält das coagulirte Albumin auf 10 Atome Proteïn 1 Atom Phosphor und 2 Atome Schwefel. Mulder lässt es dahin gestellt sein, ob dieses davon herrühre, dass das Eiweiss ein wenig Schwefelnatrium enthalte, dessen Schwefel sich bei der Sättigung mit einer Säure mit dem Albumin verbinde, oder ob das Albumin im Ei wirklich dop-

pelt soviel Schwefel enthalte. Die letztere von diesen Alternativen scheint jedoch die einzig mögliche zu sein, denn aus Schwefelnatrium bildet sich durch Essigsäure kein freier Schwefel, sondern Schwefelwasserstoff. Das Verhalten dürfte also so zu erklären sein, dass, wenn das Albumin im Eiweiss durch Kochen coagulirt wird, das Natron des Eiweisses die Hälfte des Schwefels wegnimmt, der dann in Gestalt von Schwefelnatrium in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt.

Der *Käsestoff*, das *Caseïn*, besteht aus 10 Atomen Proteïn, verbunden mit 1 Atom Schwefel, ohne Phosphor. Wenn man Buttermilch, die nur sehr wenig Butter noch enthält, in gelinder Wärme mit verdünnter Schwefelsäure gerinnen lässt, das Coagulum gut mit Wasser auswäscht und darauf mit Alkohol auskocht, um den letzten Rückhalt von Fett daraus zu entfernen, so besteht die Verbindung aus 1 Atom Caseïn (10 Atomen Proteïn und 1 Atom Schwefel), 3 Atomen Schwefelsäure und 1 Atom Phosphorsäure, die sich unter einander chemisch verbunden haben.

Krystallin, die sogenannte Krystallinse des Auges, besteht aus 15 Atomen Proteïn und 1 Atom Schwefel (0,25 Procent vom Gewicht des Krystallins).

Globulin, der eiweissartige Bestandtheil der Blutkörperchen, besteht ebenfalls hauptsächlich aus Proteïn, ohne Phosphor, und scheint im Ganzen derselbe Körper zu sein, wie der vorhergehende.

Verbindungen des Proteïns a) mit *Schwefelsäure*. Das Proteïn verbindet sich mit der Schwefelsäure in zwei Verhältnissen, von denen das

eine die Proteïnschwefelsäure ist, deren Bereitung bereits angeführt wurde. Diese Säure ist in Betreff ihrer Eigenschaften immer dieselbe, aus welchem proteïnhaltigen Körper sie auch dargestellt worden sein mag. Ihre Sättigungscapacität entspricht der darin enthaltenen Schwefelsäure. Löst man die Proteïnschwefelsäure in Ammoniak, verdunstet die Lösung bis alles überschüssige Ammoniak daraus weggegangen ist, und versetzt sie dann mit salpetersaurem Silberoxyd, so bildet sich ein Niederschlag, der bei der Analyse zusammengesetzt gefunden wurde aus:

	Gefunden 1.	Gefunden 2.	Atome	Berechnet
Kohlenstoff .	41,96	40,02	40	40,86
Wasserstoff .	5,27	5,00	62	5,17
Stickstoff . .	—	—	10	11,84
Sauerstoff . .	—	—	12	16,04
Schwefelsäure	6,33	—	1	6,70
Silberoxyd .	19,72	—	1	19,39.

Diese Salze bestehen also aus 1 Atom Proteïn und 1 Atom schwefelsaurem Salz. Wird das proteïnschwefelsaure Ammoniak in eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd getropft, so entsteht ein grüner flockiger Niederschlag, der, bei + 100° getrocknet, zusammengesetzt gefunden wurde aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	32,17	40	32,71
Wasserstoff . .	4,58	68	4,54
Stickstoff . . .	9,87	10	9,47
Sauerstoff . . .	16,85	15	16,05
Schwefelsäure .	11,68	2	10,72
Kupferoxyd . .	25,85	5	26,51.

Es ist also ein basisches Salz, zusammengesetzt aus 2 Atomen proteïnschwefelsaurem Kupferoxyd und 3 Atomen $Cu\dot{H}$.

Die andere Verbindung des Proteïns mit Schwefelsäure ist die, welche durch verdünnte Schwefelsäure aus Auflösungen des Proteïns in Alkali oder Essigsäure gefällt wird. Auch diese ist pulverförmig, weiss und nach dem Trocknen leicht zu Pulver zu zerreiben, das sich fettig anfühlt. Auch diese Verbindung giebt mit den Alkalien lösliche und mit den Metalloxyden unlösliche Verbindungen. Sie wurde von Mulder mit derselben Sorgfalt analysirt; sie bestand aus 1 Atom Schwefelsäure, 2 Atomen Proteïn und 2 Atomen Wasser $= 2C^{40}H^{62}N^{10}O^{12} + \dddot{S} + 2\dot{H}$. Atomgewicht $= 11787{,}00$.

b) mit *Salzsäure.* Wird eine Lösung von Proteïn mit Salzsäure versetzt, so erhält man einen ähnlich beschaffenen Niederschlag, der aber Salzsäure statt Schwefelsäure enthält. Dieser Niederschlag wurde mit Alkohol gewaschen und bei $+130^{0}$ getrocknet. Er wurde mit derselben Sorgfalt analysirt; er bestand aus $2C^{40}H^{62}N^{10}O^{12} + HCl + 2\dot{H}$. Dieser Körper bildet nach dem Waschen mit Alkohol eine durchsichtige farblose Gelee. War der Überschuss der Salzsäure nicht richtig ausgewaschen, so wird sie davon beim Trocknen geschwärzt, indem die Salzsäure einen Theil in Humin verwandelt.

c) mit *Eichengerbsäure.* Wird Proteïn versetzt mit reiner Eichengerbsäure, von der aber kein Überschuss hinzukommen darf, weil dieser den Niederschlag auflöst, so erhält man einen weissen flockigen Niederschlag, der sich schwierig

auswaschen lässt, so dass man ihn am Ende zwischen Löschpapier auspressen muss. Dieser wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden 1.	2.	3.	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	55,15	54,28	54,45	58	54,78
Wasserstoff	5,56	5,75	5,50	76	5,86
Stickstoff	10,63	—	10,87	10	10,94
Sauerstoff	28,66	—	29,18	23	28,42.

Er besteht also aus:

1 Atom Proteïn . . .	$= 40C + 62H + 10N + 12O$
1 At. Eichengerbsäure	$= 18C + 10H + 9O$
2 Atomen Wasser . .	$= 4H + 2O$
1 At. eichengerbsaures Proteïn	$= 58C + 76H + 10N + 23O$.

d) mit *Bleioxyd*. Mulder hat nochmals den Niederschlag untersucht, welcher in einer mit Proteïn völlig gesättigten Lösung in Essigsäure durch Bleisalze entsteht. Er besteht aus: 10 Atomen Proteïn und 1 Atom Bleioxyd; wenn das Bleisalz vor der Fällung mit vieler Essigsäure vermischt wird, so bekommt man einen Niederschlag, der aus 20 Atomen Proteïn und 1 Atom Bleioxyd besteht. Diese Verbindungen sind also nach gleichen proportionalen Zahlen zusammengesetzt, wie die Verbindungen des Proteïns mit Schwefel und mit Schwefelphosphor.

Metamorphosen des Proteïns. Die Verwandlungen des Proteïns bei der Behandlung in der Wärme sowohl mit Säuren als auch mit einem Überschuss von kaustischen Alkalien verdienen die grösste Aufmerksamkeit. Es ist nicht erforderlich, dass man gereinigtes Proteïn dazu anwendet. Fibrin, coagulirtes Eiweiss, frischer und von But-

terfett befreiter Käse geben alle dieselben Producte.

1. Mit *Schwefelsäure*. Wiewohl das Proteïn sich unverändert mit Schwefelsäure zu Proteïnschwefelsäure verbindet, so verträgt es doch nicht das Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, indem es dann metamorphosirt wird. Es wird dabei nicht aufgelöst, sondern in eine purpurfarbene Masse verwandelt, die noch nicht weiter untersucht worden ist, ungeachtet sie es wohl verdiente.

2. Mit *Salzsäure*. Bekanntlich lösen sich die proteïnhaltigen Thierstoffe bei der Behandlung mit concentrirter Salzsäure zu einer blauen Flüssigkeit auf, die selbst tief dunkelblau werden kann, die aber, nach Mulder's Beobachtung, von Albumin sich immer ein wenig ins Purpurfarbene zieht, während sie von Fibrin rein und schön dunkelblau ist. Was der blaue Farbstoff eigentlich ist, hat Mulder nicht untersucht, aber er hat genauer bestimmt, dass es nicht ohne Aufsaugung von Sauerstoff aus der Luft geschieht. Auch hat er die Producte untersucht, welche nach beendigter Metamorphose entstanden sind.

Lässt man in einer Glasglocke über Quecksilber eine Portion starker Salzsäure aufsteigen und hinterher ein wenig Fibrin oder Albumin mit der Vorsicht, dass keine Luft mitfolgt, so löst sich der organische Körper allmälig auf und in einigen Stunden hat man eine strohgelbe Auflösung. Unterdessen fangen Gasblasen an aufzusteigen und allmälig sammelt sich immer mehr Gas an, was Stickgas ist, aber die Farbe der Auflösung verändert sich davon nicht. Es ist klar, dass die Salzsäure dabei eine langsam fortschreitende Ver-

wandlung hervorbringt, bei welcher Stickstoff in freiem Zustande abgeschieden wird. Aber Mulder, der mit diesem Versuch beabsichtigte zu zeigen, dass die gewöhnliche bekannte Verwandlung in die blaue Flüssigkeit nicht ohne Zutritt von Luft stattfinde, verfolgte diese Metamorphose nicht bis zu Ende, so dass dieser Versuch zu machen noch übrig ist.

Lässt man aber Sauerstoffgas oder atmosphärische Luft in die Glocke, so wird allmälig Sauerstoffgas absorbirt, die Farbe verdunkelt sich immer mehr, bis die Flüssigkeit am Ende schwarz geworden ist. Wird sie nun herausgelassen, so findet man darin nichts anderes als Salzsäure, Ammoniak und Huminsäure. War noch nicht alles Proteïn metamorphosirt, so gibt sie beim Verdunsten ein Coagulum, welches aus unverändertem Proteïn besteht, enthaltend 2 Atome Proteïn, 3 Doppelatome Salzsäure und 7 Atome Wasser. Die später etwas über + 100° eingetrocknete Masse gab bei der Verbrennungsanalyse folgendes Resultat:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	38,28	40	47,28
Wasserstoff . .	6,12	78	5,93
Stickstoff . . .	11,09	10	10,80
Sauerstoff . . .	22,65	20	24,40
Chlor	21,86	8	21,59,

was mit folgendem Gemisch übereinstimmt:

4 Atome Salmiak $= 32H + 8N + 8Cl$

1 Doppelatom Ammoniak . . . . . $= 6H + 2N$

4 Atome Huminsäure ($C^{10}H^{10}O^5$) $= 40C + 40H + 20O$

$= 40C + 78H + 20O + 10N + 8Cl.$

Mit Kali giebt sie eine Menge Ammoniak, Chlorkalium und huminsaures Kali, aus dem die Huminsäure durch Salzsäure ausgefällt werden konnte, ohne dass die Gegenwart von irgend einem Nebenproduct zu entdecken war.

Da aus dem Proteïn, wie die Erfahrung gezeigt hat, während der Fäulniss in der Luft analoge Producte hervorgebracht werden, so kann diese Metamorphose auf die Weise erklärt werden, dass 1 Atom Proteïn 24 Atome Sauerstoff absorbirt, also doppelt so viel, wie es vorher enthielt, und 4 Atome Wasser aufnimmt, wobei gebildet werden:

5 Atome zweifach kohlensaures Ammoniumoxyd	$=$	$10C$	$+10H$	$+10N$	$+25O$
3 Atome Huminsäure	$=$	$30C$	$+30H$		$+15O$
zusammen	$=$	$40C$	$+70H$	$+10N$	$+40O$,
davon gehen ab 4 Atome Wasser und 24 Atome Sauerstoff . . .	$=$		$8H$		$+28O$
und übrig bleibt 1 Atom Proteïn	$=$	$40C$	$+62H$	$+10N$	$+12O$.

Inzwischen kann hierbei die Bemerkung gemacht werden, dass von stickstoffhaltigen organischen Producten nicht nur Huminsäure gebildet wird, sondern auch die stickstoffhaltigen Säuren: Quellsäure und Quellsatzsäure.

3. Mit *Salpetersäure*. Mulder hat die Bildung des gelben Körpers genauer untersucht, der aus Fibrin und Albumin durch Salpetersäure erhalten wird, nämlich Fourcroy's gelbe Säure; er nennt sie *Acide Xanthoproteique*. — Wirkt Salpetersäure auf diese proteïnhaltigen Körper ein, so entwickelt sich ein wenig Stickgas in freiem Zustande, daneben Stickoxydgas, und man erhält eine Lösung die, neben einem Überschuss von

Salpetersäure, salpetersaures Ammoniak und, nach ungleich fortgeschrittener Metamorphose, Zuckersäure oder Oxalsäure enthält. Die Xanthoproteïnsäure bleibt in Gestalt eines hellgelben Pulvers ungelöst zurück, von dem sich sehr wenig in der Flüssigkeit auflöst, wovon diese eine gelbe Farbe hat. Mulder wandte zur Bereitung in Wasser aufgequollenes Proteïn an, er übergoss dieses mit Salpetersäure, und überliess es sich so ohne Erwärmung 24 Stunden lang. Darauf wurde das Gemisch mit Wasser verdünnt, filtrirt und das ungelöste Pulver, welches Salpetersäure im Überschuss chemisch gebunden enthält, gewaschen, bis es seine citronengelbe Farbe in dunkelgelb verwandelt hatte, wo dann dieser Überschuss entfernt ist, darauf getrocknet und mit Wasser und darauf mit Alkohol ausgekocht, um möglicherweise eingemischtes Fett wegzunehmen. Die Säure ist nun ein orangegelbes Pulver, unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther, und lässt sich ohne Rückstand verbrennen. In Kalilauge aufgelöst, die Lösung eingetrocknet und geglüht, entsteht keine Detonation, was die Abwesenheit von Salpetersäure darin zu beweisen scheint. Sie löst sich in überschüssiger Salpetersäure, und wird daraus durch Wasser gefällt in Gestalt der oben erwähnten citronengelben Verbindung. Wird diese Auflösung gekocht, so wird sie nach einer Weile farblos, die Xanthoproteïnsäure ist zerstört, und die Flüssigkeit enthält Oxalsäure. Sie löst sich auch in Salzsäure mit gelber Farbe und giebt nach dem Verdunsten der Auflösung eine braune, zerfliessliche, nicht weiter untersuchte Masse. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie

unter Beihülfe von gelinder Wärme allmälig aufgelöst zu einer gelatinösen schön rothen Masse, aus welcher Wasser eine farblose Verbindung von Schwefelsäure mit Xanthoproteïnsäure fällt; die Schwefelsäure kann mit Wasser ausgewaschen werden, so dass man die gelbe Säure mit ihren früheren Eigenschaften wieder erhält. Sie verbindet sich mit Alkalien zu neutralen Salzen, deren Auflösung dunkelroth ist und woraus sie durch Salpetersäure wieder gefällt wird. Mit Kalkmilch gibt sie eine unlösliche Verbindung. Wird sie mit einem Überschuss von Alkali gekocht, so entwickelt sich Ammoniak, indem sie zersetzt wird. Ammoniak löst sie auf und die Lösung lässt nach dem Eintrocknen ein Bixanthoproteat von dieser Basis zurück. Mulder hat diese Säure in freiem Zustande durch Verbrennung analysirt und sie zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden			Atome	Berechnet
	1.	2.	3.		
Kohlenstoff	51,25	51,39	51,60	34	51,65
Wasserstoff	6,64	6,50	6,65	58	6,45
Stickstoff	14,00	14,00	14,00	8	14,07
Sauerstoff	28,11	28,11	27,75	14	27,83.

Das Barytsalz enthielt auf jedes Atom Baryterde:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	52,47	34	52,83
Wasserstoff	6,79	50	6,34
Stickstoff	14,30	8	14,40
Sauerstoff	26,24	13	26,43,

was 1 Atom Wasser weniger ist, als was die freie Säure enthält. Das Bleioxydsalz gab auf jedes Atom Bleioxyd:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	53,62	34	54,07
Wasserstoff . .	6,55	48	6,23
Stickstoff . . .	14,89	8	14,74
Sauerstoff. . .	24,94	12	24,96,

was 1 Atom Wasser weniger ist, als in dem Barytsalze, und 2 Atome Wasser weniger als in der freien Säure, woraus Mulder schliesst, dass $C^{34}H^{48}N^{8}O^{12}$ die Zusammensetzung des Atoms der Säure sei und dieses 4806,46 wiege, und dass die freie Säure 2 Atome und das Barytsalz 1 Atom chemisch gebundenen Wassers enthalte.

Die neutralen Metalloxydsalze dieser Säure werden erhalten, wenn man Ammoniak oder Barytwasser mit der Säure sättigt und die Flüssigkeit mit Metallsalzen fällt; und ihre sauren Salze werden erhalten, wenn man das eingetrocknete Ammoniaksalz in Wasser löst und diese Lösung zur Fällung anwendet.

Die Bildung dieser Säure erklärt Mulder auf folgende Weise: Von 1 Atom Proteïn, 2 Atomen Salpetersäure und 1 Atom Wasser, die zusammen in einfachen Atomen = 40C + 64H + 14N + 23O ausmachen, entstehen:

3 Atome Oxalsäure . . = 6C + 9O
2 Atome freier Stickstoff = 2N
3 Doppelatome Ammoniak = 12H + 4N
1 Atom wasserhaltige Xanthoproteïnsäure . . = 34C + 52H + 8N + 14O
= 40C + 64H + 14N + 23O.

Bei Anstellung dieser Versuche war Mulder unbekannt mit einem älteren Versuch von mir über diesen Körper, bei welchem ich fand, dass der gelbe Körper mit kohlensaurem Kalk gekocht,

Kohlensäuregas entwickelte, ohne sich aufzulösen, und dass sich in der Flüssigkeit ein Kalksalz in ziemlicher Menge aufgelöst befand, welches, nach Verdunstung bis zur Syrupsconsistenz und Vermischung mit Alkohol als ein gummiähnliches Kalksalz ausgeschieden wurde, nämlich zuckersaure Kalkerde, damals als äpfelsaure Kalkerde betrachtet, während in der Auflösung salpetersaure Kalkerde zurückblieb. Mulder ist nachher darauf aufmerksam geworden und hat mir mitgetheilt, dass die Xanthoproteïnsäure, so lange ausgewaschen, bis das Waschwasser nicht die geringste Spur von Säure mehr enthält, mit kohlensaurer Kalkerde gekocht, sich wohl mit der Kalkerde verbindet und ein rothgelbes Salz damit bildet, dass man aber in dem Wasser keine salpetersaure Kalkerde aufgelöst erhalte. Darnach will es scheinen, als wäre der zuerst gebildete hellgelbe Körper eine chemische Verbindung von Salpetersäure und Zuckersäure mit der gelben Säure, die durch Wasser allmälig zersetzt wird, so dass am Ende von diesen Säuren nichts zurück bleibt, wenn das Waschen hinreichend lange fortgesetzt wird. Ich glaube bei dieser Gelegenheit die Chemiker auf den Umstand aufmerksam machen zu müssen, dass aus dem Proteïn durch Salzsäure Ameisensäure und Huminsäure, und durch Salpetersäure Oxalsäure und Zuckersäure hervorgebracht werden, also dieselben Producte, welche diese Säuren aus dem Zucker hervorbringen. Seitdem wir zu ahnen angefangen haben, dass der Zucker mit anderen organischen Oxyden auf eine solche Weise chemisch verbunden sein kann, dass er nicht erkennbar ist, so muss man diesen Leitfaden nicht

aus dem Gesicht verlieren, wenn man auch nicht sogleich annehmen will, dass der Zucker ein Bestandtheil des Proteïns sei. — Der *Diabetes mellitus* scheint zu zeigen, dass die Abscheidung des Zuckers aus den proteïnhaltigen Stoffen des Körpers durch organische Processe vor sich gehen könne.

4. Mit *kaustischem Kali.* Werden die proteïnhaltigen Körper mit einen Überschuss von kaustischem Kali gekocht, so entwickelt sich Ammoniak, und nach beendigter Entwickelung von Ammoniak hat das Alkali Ameisensäure und Kohlensäure aufgenommen, und die Lösung enthält 3 neue stickstoffhaltige Oxyde aufgelöst. Die Veränderung geht eben sowohl vor sich, wenn die Luft abgeschlossen ist, als wenn sie Zutritt findet. Von diesen drei neu gebildeten Oxyden ist das eine schon vorher von Braconnot entdeckt und Leucin genannt worden; die beiden anderen sind von Mulder entdeckt, der das eine *Protid* und das andere *Erythroprotid* genannt hat. Der Versuch ist beendigt, wenn sich beim fortgesetzten Kochen kein Ammoniak mehr entwickelt.

Das in der Flüssigkeit enthaltene Kali wird mit Schwefelsäure gesättigt, die man zusetzt, bis die Flüssigkeit anfängt Lackmus zu röthen. Ein grosser Theil von dem schwefelsauren Kali fällt dabei nieder, ein anderer Theil schiesst beim Verdunsten daraus an, und am Ende bleibt ein extractähnliches, braunes Magma zurück, enthaltend schwefelsaures und ameisensaures Kali und die 3 organischen Oxyde. Es wird mit Alkohol ausgekocht, bis nur noch schwefelsaures Kali übrig ist. War die Metamorphose nicht beendet, so bleibt eine Portion Proteïn zurück. Aus der kochenden

Alkohollösung fällt beim Erkalten das Erythroprotid in Gestalt von braunen Tropfen nieder, die sich zu einer extractähnlichen Masse vereinigen. Nach der Abdunstung des Alkohols schiesst dann Leucin daraus an und am Ende bleibt das Protid mit ameisensaurem Kali zurück.

Erythroprotid. Der erhaltene Niederschlag wird noch ein Paar Mal in kochendem Alkohol aufgelöst und daraus niederfallen gelassen, um ihn von den beiden anderen Körpern völlig zu befreien. Es ist rothbraun, weich, nicht zerfliesslich, leichtlöslich in Wasser. Aus dieser Lösung wird es sowohl durch neutrales als auch durch basisches essigsaures Bleioxyd, durch Quecksilberchlorid, durch salpetersaures Silberoxyd und durch Galläpfelinfusion gefällt. Die Niederschläge mit den Metalloxyden sind rosenfarben. Es verbindet sich mit Schwefelwasserstoff und wird farblos; verdunstet man aber die Auflösung dieser Verbindung im luftleeren Raume, so geht der Schwefelwasserstoff allmälig weg, während die rothe Farbe wiederkehrt, was beweist, dass die Farbenveränderung nicht auf einer Reduction und Wiederoxydation beruht.

Erythroprotid.

Der Bleiniederschlag des Erythroprotids wurde analysirt und das Organische darin zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . . .	56,63	13	56,12
Wasserstoff . . .	5,93	16	5,64
Stickstoff . . .	10,23	2	10,00
Sauerstoff . . .	27,21	5	28,2

Atomgewicht = 1770,554.

Das *Leucin* krystallisirt während der freiwilligen Verdunstung des Alkohols. Sobald nichts

Leucin.

mehr krystallisirt, wird die Flüssigkeit abgegossen. Man lässt das Leucin abtropfen und löst es dann ein Paar Mal in Alkohol, woraus man es wieder auskrystallisiren lässt. Das durch Alkali aus Protein erhaltene Leucin ist viel leichter rein darzustellen, als das nach Braconnot's Methode aus Leim mit Schwefelsäure bereitete. Es krystallisirt in glänzenden, farblosen Blättern, die dem Cholesterin ähnlich sind, sublimirt unverändert und ohne Rückstand bei + 170°. Das so gereinigte Leucin hat weder Geschmack noch Geruch, fühlt sich fettig an, löst sich bei + 17°,5 in 27,7 Theilen Wasser, erfordert aber 625 Theile Alkohol von 0,828 specif. Gewicht zur Auflösung. Eine im Kochen gesättigte Lösung trübt sich beim Erkalten. Es ist unlöslich in Äther. Schwefelsäure löst es auf und zersetzt es auch beim Erwärmen nicht. Von Salpetersäure wird es in Nitroleucinsäure verwandelt, die, wenn man sie lange mit einem hinreichenden Überschuss von Salpetersäure kocht, am Ende keinen Rückstand übrig lässt. Es wird weder von Salzsäure noch von kaustischer Lauge, die beide dasselbe auflösen, beim Kochen zersetzt. Durch Chlor wird es zersetzt, es entwickelt sich Salzsäure, und man erhält einen braunen harzähnlichen Körper und eine rothbraune Flüssigkeit, die abdestillirt werden kann.

Wiewohl das Leucin weder sauer noch basisch ist, so verbindet es sich doch mit Salzsäuregas. 100 Theile Leucin nahmen bei einem Versuch 27,6 und bei einem anderen 28,3 durch das absorbirte Salzsäuregas an Gewicht zu. Bei der Verbrennungsanalyse wurde es zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden 1.	Gefunden 2.	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	55,64	55,53	12	55,79
Wasserstoff . .	9,30	9,22	24	9,11
Stickstoff . . .	10,51	10,51	2	10,77
Sauerstoff . .	24,55	24,74	4	24,33

Atomgewicht = 1644,035. Nach diesem Atomgewicht müssten 100 Theile Leucin 27,7 Th. trocknes Salzsäuregas aufnehmen, wodurch also das Atomgewicht bestätigt wird. Von den angestellten Analysen ist die unter 1 mit Leucin gemacht, welches aus Leim mit Schwefelsäure bereitet war, und zur Analyse unter 2 diente aus Eiweiss mit Kalihydrat dargestelltes Leucin.

Die Nitroleucinsäure entsteht durch unmittelbare Verbindung des Leucins mit Salpetersäure. Übergiesst man das Leucin mit ein wenig mehr Salpetersäure, als zur Hervorbringung der Verbindung erforderlich ist, so löst sich das Leucin auf ohne alle Anwendung von Wärme, und nach wenig Minuten erstarrt die Masse ohne alle Gasentwickelung. Wird sie dann in Wasser aufgelöst und die Lösung verdunsten gelassen, so schiesst sie in nadelförmigen Krystallen daraus an. Sie besteht aus 1 Atom Leucin, 1 Atom Salpetersäure und 1 Atom Wasser, welches letztere gegen Basen ausgewechselt werden kann. — Es ist Schade, dass kein Versuch mit der Salzsäureverbindung angestellt wurde, um zu sehen, ob nicht der Wasserstoff darin gegen Metalle ausgewechselt werden kann, um eine ähnliche Reihe von Verbindungen zwischen Leucin und Chlorüren hervorzubringen, wie die durch Sättigung der Nitroleucinsäure entstehenden Verbindungen des Leucins mit salpetersauren Salzen.

Protid. Das *Protid* ist in dem Rückstand enthalt[en], welchen die Alkohollösung beim Verdunsten [zu] Ende zurücklässt. Es ist darin mit ein we[nig] Erythroprotid und ameisensaurem Kali vermis[cht]. Man löst den Rückstand in Wasser, mischt n[eu]trales essigsaures Bleioxyd hinzu, wodurch [das] Erythroprotid ausgefällt wird, und darauf b[asi]sches essigsaures Bleioxyd, wodurch das Pro[tid] gefällt wird, welches aus dem Niederschlage d[urch] Schwefelwasserstoff wieder abgeschieden wi[rd]. Die Lösung in Wasser ist farblos und lässt n[ach] dem Verdunsten einen unkrystallisirten, stroh[gel]ben Rückstand, der spröde ist und sich le[icht] pulverisiren lässt. Es löst sich leicht in Wa[sser] und diese Lösung wird durch Bleiessig, ab[er] nicht durch salpetersaures Silberoxyd, Queck[silberchlorid] silberchlorid und Eichengerbsäure gefällt. D[er] Bleiniederschlag, durch Verbrennung analysi[rt], gab folgende Zusammensetzung für das Protid:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	59,20	13	59,04
Wasserstoff . .	6,62	18	6,67
Stickstoff . . .	10,56	2	10,52
Sauerstoff . . .	23,62	4	23,77

Atomgewicht = 1683,04. Mulder stellt d[ie] Metamorphose auf folgende Weise dar: Sie g[e]schieht auf Kosten von 2 Atomen Proteïn, und [.] Atomen Wasser, zusammen = 80C + 142H + 20N + 33O, und diese geben:

2 Atome Protid		= 26 C +	36 H +	4 N +	8 O
2 Atome Erythroprotid		= 26 C +	32 H +	4 N +	10 O
2 Atome Leucin		= 24 C +	48 H +	4 N +	8 O
1 Atom Ameisensäure 2 Atome Kohlensäure 4 Doppelatome Ammoniak	zusammen	= 4 C +	26 H +	8 N +	7 O
		= 80 C +	142 H +	20 N +	33 O.

5. *Das Verhalten des Proteïns zu Chlor* soll am Ende der Thierchemie bei der Beschreibung ähnlicher Verbindungen angeführt werden.

Hämatin.

Wir haben im vorhergehenden Jahresberichte S. 538—550 gesehen, dass die Blutkörperchen aus einem eiweissartigen Stoff, wofür ich in meinem Lehrbuche der Chemie den Namen Globulin vorgeschlagen habe, und aus Hämatin bestehen. Auch dieses Hämatin ist von Mulder untersucht und analysirt worden. Er hat die am angeführten Orte des vorigen Jahresberichtes mitgetheilten Versuche von Lecanu über die Bereitungsmethode und Eigenschaften des Hämatins wiederholt und ihre Richtigkeit bestätigt. Mulder beschreibt das Hämatin auf folgende Weise:

Es ist in trockner Gestalt schwarz, ins Braune ziehend, geruch- und geschmacklos. Mehrere Theilchen davon werfen, gleichwie krystallinische Theile, das Licht mit einem gewissen Glanz zurück. Es ist leicht, setzt sich beim Reiben an das Pistill, löst sich weder in kaltem noch kochendem Wasser, ist in Alkohol und Äther fast unlöslich. Fette und flüchtige Öle färben sich davon beim Erwärmen schön roth. Es verbindet sich mit Säuren und diese Verbindungen sind unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Von kaustischen und kohlensauren Alkalien wird es aufgelöst und diese Verbindungen sind in Wasser und Alkohol, aber nicht in Äther löslich. Das Hämatin wird daraus durch Säuren gefällt. Lecanu hatte gefunden, dass das Hämatin aus Menschenblut nach dem Verbrennen 10, und das von Ochsenblut 12 Procent Eisenoxyd gab. Mulder wandte Ochsenblut und Schafblut an und

erhielt von diesen bei 4 Versuchen 9,3 bis 9,74 Procent Eisenoxyd. Es ist also wahrscheinlich, dass das Hämatin immer denselben Eisengehalt hat. Folgende sind die Zahlenresultate der 6 Analysen von Mulder:

	Gefunden						Atome	Berechnet
	1.	2.	3.	4.	5.	6.		
Kohlenstoff	66,49	65,91	66,31	66,20	65,73	65,90	44	65,84
Wasserstoff	5,30	5,27	—	5,44	5,28	5,27	44	5,37
Stickstoff	10,54	—	—	10.46	10,57	10,61	6	10,40
Sauerstoff	11,01	—	—	11,15	11,97	—	6	11,75
Eisen	6,66	6,58	—	6,75	6,45	—	1	6,64.

Atomgewicht = 5108,01. — Das Hämatin enthält also kein Proteïn, sondern es wird von einem anderen organischen Körper ausgemacht. Ob das Eisen mit diesem auf dieselbe Weise, wie der Schwefel und Phosphor mit dem Proteïn, verbunden ist, oder ob eine andere Eisenverbindung organischer oder unorganischer Art mit dem organischen Körper verbunden ist, kann schwerlich schon jetzt vermuthet werden. Mulder bestätigt Lecanu's Angabe, dass das Hämatin keinen Schwefel und Phosphor enthält.

Da der Gehalt der Blutkörperchen an Hämatin so gering ist, so finden wir, dass die Verbindung des Hämatins mit dem Globulin von derselben Art sein müsse, wie z. B. die Verbindungen des Bleioxyds oder Schwefelphosphors mit Proteïn.

Metamorphosen des Hämatins. a) Mit *Chlor.* Wird Hämatin in Wosser aufgeschlämmt und in das Gemisch ein Strom von Chlorgas eingeleitet, so verliert es seine Farbe, und es setzen sich weisse Flocken ab, die in Alkohol auflöslich sind. Die Lösung enthält Eisenchlorid. Ich werde am Ende der Thierchemie hierüber ein Weiteres hin-

zufügen. Wird Chlor in eine Lösung des schwefelsauren Hämatins oder des Hämatin-Ammoniaks in Alkohol geleitet, so färbt sich die Flüssigkeit tief grün, darauf gelbgrün, dann gelb und zuletzt wird sie farbenlos.

Trocknes Hämatin absorbirt trocknes Chlorgas, und zwar ein wenig mehr als die Hälfte seines Gewichts. Dabei färbt es sich dunkelgrün und es entwickelt sich weder Salzsäuregas noch irgend ein anderes Gas. Die Verbindung besteht aus 1 Atom Hämatin und 6 Doppelatomen Chlor, sie löst sich in Alkohol mit einer der Galle ähnlichen grünen Farbe. Die Lösung röthet Lackmuspapier. Weder Säuren noch Alkalien verändern die Farbe der Lösung. Mit Kalihydrat gekocht wird sie strohgelb, von Ammoniumsulfhydrat wird sie roth.

Mit Jod scheint es keine constante Verbindung einzugehen, und der Rückstand nach der Verflüchtigung des Jods, wozu + 150° erfordert wird, ist in Alkohol unlöslich, aber etwas verändert.

Wie die Chlorverbindung zusammengesetzt betrachtet werden muss, kann noch nicht mit Wahrscheinlichkeit vermuthet werden.

b) Mit *Salpetersäure*. Diese Säure löst das Hämatin mit rothbrauner Farbe auf, beim Erhitzen zerstört sie das Hämatin und die Flüssigkeit wird farblos. Sie enthält nun salpetersaures Eisen aufgelöst; aber was im Übrigen aus dem Hämatin geworden, ist nicht untersucht worden. Wird die Flüssigkeit mit Ammoniak gesättigt, so färbt sie sich gelb, aber es fällt dabei nichts nieder.

Die Verbindungen des Hämatins mit Säuren oder Alkalien werden, in Alkali aufgelöst, durch

reducirende Körper, wie z. B. Schwefelwasserstoff, schweflige Säure, Eisenoxydulsalze, Phosphor, nicht einmal beim Kochen verändert.

Verbindungen des Hämatins a) mit *Säuren*. Über diese weiss man nicht viel mehr, als dass sie in Wasser unlöslich sind, sich aber in Alkohol auflösen. Mulder hat jedoch die Verbindung mit Salzsäure genauer studirt. Die Salzsäure löst auch beim Kochen das Hämatin nicht auf; das Ungelöste ist jedoch salzsaures Hämatin. Es ist in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe auflöslich und wird daraus durch Wasser wieder gefällt. Das Hämatin verbindet sich mit trocknem Salzsäuregas in 2 Verhältnissen. 100 Theile Hämatin nahmen bei gewöhnlicher Lufttemperatur 13,23 Theile Salzsäuregas auf, von denen beim Erhitzen bis zu + 100° die Hälfte wieder wegging. Die so erhitzte Verbindung gab bei der Verbrennungsanalyse 61,9 Proc. Kohlenstoff, 5,62 Proc. Wasserstoff und 6,2 Proc. Salzsäure; dies zeigt, dass die bei gewöhnlicher Lufttemperatur gebildete Verbindung 2 Atome Hämatin und 3 Doppelatome Salzsäure, und die bis zu + 100° erhitzte Verbindung 4 Atome Hämatin und 3 Doppelatome Salzsäure enthält. Beide lösen sich in Alkohol mit schön rother Farbe und reagiren sauer auf Lackmuspapier.

b) Mit *Basen*. Die Verbindungen mit Basen sind noch nicht genauer studirt worden. Das Hämatin-Ammoniak wird beim Verdunsten zersetzt, wobei Hämatin niederfällt. Mulder fand, dass mit vielem Wasser verdünntes Ammoniak das Hämatin nicht auflöst, und dass trocknes Hämatin Ammoniakgas absorbirt. Das Hämatin-Kali ver-

trägt in trockener Gestalt eine sehr hohe Temperatur. Auch bei überschüssigem Kalihydrat wird es nicht eher zersetzt, als bis der Tiegel beinahe glühend ist. Bis dahin entwickelt sich keine Spur von Ammoniak.

Das Hämatin-Alkali fällt Metalllösungen, wobei sich das Hämatin mit den Metalloxyden verbindet. Ein analytischer Versuch mit der Silberoxydverbindung scheint auszuweisen, dass diese Verbindungen von 1 Atom Basis und 1 Atom Hämatin ausgemacht werden.

Mulder glaubt, dass eine Prüfungsmethode zur Unterscheidung des Hämatins von venösem und von arteriellem Blut darin bestehen könne, dass das Hämatin in dem venösem Blute, anstatt 1 Atom reinen Eisens, 1 Atom Kohleneisen, FeC, enthalte, welches während des Athmens seinen Kohlenstoff durch Oxydirung verliere. Ich glaube nicht, dass Speculationen über chemische Veränderungen des Hämatins bei dem Athmen grossen Werth für die Erklärung der Farbenveränderung haben, weil diese in keiner chemischen Veränderung ihren Grund zu haben scheint. Venöses Blut wird beim Vermischen mit einer Lösung von Zucker oder Glaubersalz augenblicklich hochroth, was also keine chemische Veränderung in der Zusammensetzung des Hämatins anzudeuten scheint, und in diesem Fall ist das Hämatin in dem Zustande, worin er der Analyse unterworfen wird, schwarz genug, um sich nicht im arteriellen Zustande zu befinden.

Durch Mulder's vortreffliche Arbeit über die Bestandtheile des Bluts hat die Thierchemie einen

sehr grossen Fortschritt gemacht, der, wie wir hoffen, die weitere Entwickelung dieser Wissenschaft in bedeutendem Grade erleichtern wird.

Neue Analyse des Bluts.

Denis*) hat eine neue Analyse des Blutserums und Blutkuchens mitgetheilt, die im Ganzen mit den früheren Analysen übereinstimmt und deren allgemeine Resultate folgende sind: 1000 Theile Blutkuchen enthalten:

Hämatin . . .	18,
Eisenoxyd . .	2,
Albumin . . .	980;

was im Ganzen sagen will, dass 100 Theile trockner Blutkörperchen 2 Th. Hämatin, welches Denis Hemochroïne nennt, und 98 Th. Albumin und Fibrin enthalten, welches letztere er dem Albumin beirechnet.

Das Blut enthält in 1000 Theilen:

Wasser	900,0
Albumin	80,0
Natron	1,0
Schwefelsaures Kali	0,8
Schwefelsaures Natron	0,8
Phosphorsaures Natron	0,4
Chlornatrium	4,0
Phosphorsaure Kalkerde	0,3
Kalkerde und Talkerde	0,2
Fette Säuren { Ölsäure, Margarinsäure, Flüchtige fette Säure }	2,5
Blauer Farbstoff des Bluts, Gallengelb	3,0
Serolin	1,0
Cerebrin (Gehirnfett), Chlolesterin	6,0.

*) Journ. de Ch. Med. Sec. Ser. IV. pag. 191.

Denis sucht zu beweisen, dass Albumin und Fibrin dieselben Stoffe sind: er macht keinen Unterschied zwischen ihrem coagulirten und uncoagulirten Zustande. Er hält sie im coagulirten Zustande für natürlich, aber aufgelöst durch die Salze des Bluts. Diese gänzlich unrichtige Meinung gründet er auf folgende Versuche: Wenn man reines, in Wasser aufgequollenes Fibrin in einer Lösung von einem neutralen Salze, z. B. von Salpeter, 24 bis 48 Stunden lang macerirt, so löst es sich auf und man erhält eine Flüssigkeit, die dem Eiweiss gleicht, durch Quecksilberchlorid gefällt und, gleichwie Eiweiss, durch Alkohol und durch Erhitzung coagulirt wird. Er fügt jedoch hinzu, dass beim Verdünnen der Lösung mit Wasser das Fibrin mit seinen primitiven Characteren ausgefällt werde, was jedoch durch einen geringen Zusatz von Natron verhindert werden könne, und er hält dieses für die Ursache, warum das Albumin aus dem Eiweiss nicht durch Verdünnung mit Wasser gefällt wird. Man kann jedoch das Natron im Eiweiss mit einer Säure völlig sättigen und es dann mit beliebig vielem Wasser verdünnen, ohne dass es gefällt wird.

Lymphe.

Marchand*) und Collberg haben die Lymphe untersucht, welche aus einem Saugader-Gefäss an der oberen Seite des Fusses ausgesickert war. Ihr specif. Gewicht war = 1,037. Sie setzte langsam ein spinnwebeähnliches Coagulum ab, und wurde zusammengesetzt gefunden aus:

Wasser	96,926
Fibrin	0,520

*) Poggendorff's Annal. XLIII. pag. 265.

Albumin 0,434
Extractartiger Substanz 0,312
Fettem Öl / Krystallinischem Fett 0,264
Salzen: Chlornatrium, Chlorkalium, kohlensaurem Natron, milchsaurem Natron, Eisenoxyd, schwefelsaurer Kalkerde und phosphorsaurer Kalkerde . 1,544

Diese Analyse stimmt mit früheren Analysen überein. Man sieht, dass das Fibrin sich in der Lymphe erhält, dass aber das Albumin grösstentheils darin verschwunden ist.

Galle. Die Ansichten von der Zusammensetzung der Galle sind, wie allgemein bekannt ist, getheilt. L. Gmelin's Arbeit über die Zusammensetzung der Galle (Jahresber. 1828 S. 302) wies eine Menge von Bestandtheilen darin nach, die vor ihm Niemand gefunden hatte. Dies veranlasste die von mir geäusserte Vermuthung, dass die Analyse nicht allein Bestandtheile abgeschieden, sondern auch durch Metamorphose neue hervorgebracht habe. Eine von Demarçay*) in Liebig's Laboratorium angestellte Arbeit scheint diese Frage ausser allen Zweifel zu setzen. — Diese Arbeit ist wichtig und trägt auf eine aufklärende Weise zur genaueren Kenntniss der Galle bei, ungeachtet sie einen Irrthum enthält, der aus Mangel einer gründlicheren Untersuchung dessen, was er unter Händen hatte, entstanden ist.

Demarçay hat die Galle zur Trockne verdunstet, in Alkohol aufgelöst und das Alkohol-

*) Ann. de Ch. et de Phys. LXVIII. pag. 177.

extract eingetrocknet. Dies wurde nun die Basis für seine Untersuchungen.

Die allgemeinen Resultate seiner Arbeit sind folgende: Der Hauptbestandtheil der Galle ist eine seifenartige Verbindung von Natron mit einer harzähnlichen Säure, die er *Acide choleïque* nennt. Diese Säure wird durch Kochen mit verdünnten Säuren in einen anderen sauren, harzähnlichen Körper, den er *Acide choloïdique* (Gallenharz nach Thénard und L. Gmelin) genannt hat, so wie in Taurin und Ammoniak verwandelt; bei lange fortgesetztem Kochen mit kaustischem Kali wird sie unter Entwickelung von Ammoniak in Cholsäure verwandelt, und sie kann auf diese Weise ganz und gar in Cholsäure und Ammoniak verwandelt werden. Demarçay glaubt, uns damit wieder zu der primitiven Ansicht von der Galle zurückgeführt, und durch die gleich anzuführenden Versuche dargelegt zu haben, dass Taurin, Gallenharz und Cholsäure Producte der Metamorphose, und Thénard's Picromel und L. Gmelin's Gallenzucker nichts anderes als Cholsäure sind.

Acide choleïque.

Die harzartige Säure, die Acide choleïque, bereitet er nach einer der folgenden zwei Methoden:

1. Man löst 1 Theil des Alkoholextracts von Ochsengalle in 100 Theilen Wassers und vermischt die Lösungen mit 2 Theilen Schwefelsäure, die vorher mit 10 Theilen Wassers verdünnt worden ist. Die Lösung wird nun langsam im Wasserbade verdunstet, bis sie nach einigen Stunden anfängt, Öltropfen auf der Oberfläche abzusetzen. Dann lässt man sie erkalten. Diese Öltropfen,

die das Fett der Galle sind, werden weggenommen. Nach 8 bis 10 Stunden hat sich die Acide choleïque auf dem Boden des Gefässes abgesetzt, in Gestalt einer halb erstarrten, grünlichen Masse, von der man das Liquidum abgiesst, welches man von Neuem verdunstet, bis zu $\frac{1}{4}$ seines anfänglichen Volums. Weiter darf man es nicht verdunsten, weil man sonst leicht die Acide choloïdique oder das Gallenharz erhält. Nach dem Erkalten hat sich noch mehr Acide choleïque auf dem Boden abgesetzt.

Die saure Mutterlauge wird ein Paar Mal mit kaltem Wasser abgespült, die Säure darauf in Alkohol gelöst, die Lösung vorsichtig mit Barytwasser vermischt, so lange noch schwefelsaure Baryterde niederfällt, filtrirt, zur Syrupconsistenz verdunstet und mit Äther vermischt, der die Säure ausscheidet und das darin eingemischte Fett auflöst. Der Äther wird abgegossen, die darunter liegende flüssige Säure verdunstet, anfangs im Wasserbade und darauf im luftleeren Raume über Schwefelsäure, auf die Weise, dass man die Schale in einem kleinen, + 100° warmen Sandbade unter den Recipienten stellt. Am Ende des Eintrocknens bläht sie sich auf zu einer gelben, blasigen, spröden Masse.

2. Das Alkoholextract wird in Wasser aufgelöst und die Lösung mit neutralem essigsauren Bleioxyd gefällt. Bei dem Fällen setzt man zuweilen ein wenig kaustisches Ammoniak zu, zur Sättigung der dabei frei werdenden Essigsäure, und fährt damit fort, so lange noch ein Niederschlag entsteht. Der gesammelte pflasterähnliche Niederschlag wird mit Wasser gewaschen und mit

Alkohol gekocht, in dem sich eine saure Bleiverbindung auflöst, während eine basische zurückbleibt, welche zugleich den Farbstoff der Galle zurückhält. Die Lösung wird mit Schwefelwasserstoff gefällt, filtrirt, zur Syrupconsistenz verdunstet, mit Äther geschüttelt, um Fett wegzunehmen, der Äther abgegossen, der Rückstand mit mehr Alkohol verdünnt, der ausgefällte Schwefel abfiltrirt, und nach derselben Methode, wie vorher, zur Trockne verdunstet.

Demarçay beschreibt die Eigenschaften dieser Säure folgendermaassen: Sie bildet eine gelbe, blasige, spröde Masse, lässt sich leicht zu Pulver reiben, ihr Staub reitzt die Nase, ohne einen bestimmten Geruch zu zeigen. Sie schmeckt bitter, wird bei + 120° halbflüssig, bläht sich dann auf, erhält sich aber weit über + 200° unverändert. Höher erhitzt, bläht sie sich stärker auf, entzündet sich, brennt mit leuchtender, rusender Flamme und lässt eine blasige leicht verbrennliche Kohle zurück. In der Luft zieht sie Feuchtigkeit an und fällt zusammen, zerfliesst aber nicht. Sie ist bis zu einem gewissen Grade in Wasser löslich, so dass man z. B. mit Wasser ein Gefäss rein spülen kann, auf dem sich etwas davon befestigt hatte. Die frisch aus dem Gallenextracte gefällte Säure ist viel löslicher, aber die Lösung wird in einigen Tagen milchig und die Säure fällt in Gestalt gelber Tropfen nieder, die Lösung behält jedoch noch einen sehr stark bitteren Geschmack. Von Alkohol wird sie nach allen Verhältnissen aufgelöst. Äther löst sie wenig oder nicht auf. Mit Basen bildet sie eigne, bitter schmeckende Salze, die theils sauer, theils neu-

tral, theils basisch und stets extractähnlich sind. Aus der Lösung dieser Salze in Wasser wird sie durch Säuren, selbst durch Essigsäure gefällt, in Gestalt von schneeweissen Flocken, die allmälig zu einer gelben, pflasterähnlichen Masse zusammenbacken. Von verdünnten Säuren wird sie beim Kochen in Acide choloïdique, Ammoniak und Taurin verwandelt. Von Salzsäure wird sie in einen farblosen, noch nicht untersuchten Körper verwandelt. Sie wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden			Atome	Berechnet
	1.	2.	3.		
Kohlenstoff	63,818	63,707	63,568	41	63,663
Wasserstoff	9,054	8,821	8,854	66	8,365
Stickstoff . .	3,349	3,225	. . .	2	3,596
Sauerstoff .	23,779	24,217	. . .	12	24,377.

Atomgewicht = 4922,727. Das Atomgewicht wurde bei der Analyse der choleïnsauren Alkalien = 5011,8 und bei der Analyse des choleïnsauren Silberoxyds = 2541,9 gefunden. Das letztere ist ungefähr die Hälfte von dem ersteren. Das Resultat der Analyse weicht von der Rechnung um ½ Procent Wasserstoff ab, was zu viel ist, um Beobachtungsfehler zu sein. Dumas *) hat die Analyse wiederholt und die Zusammensetzung gefunden:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . . .	63,5	42	63,7
Wasserstoff . . .	9,3	72	8,9
Stickstoff	3,3	2	3,5
Sauerstoff	23,9	12	23,9.

*) Comptes Rendus. 1838, 2 Sem. pag. 425.

Die Existenz, Zusammensetzung und Sättigungscapacität dieser Säure scheinen also durch diese Versuche so constatirt zu sein, wie es möglich ist. Aber sie sind weiter nichts als ein Beweis, wie weit man durch Analysen irre geführt werden kann, wenn man die Untersuchung der Reinheit oder der ungemischten Natur des Analysirten versäumt hat.

Bevor ich die übrige Arbeit von Demarçay angebe, will ich einige Resultate meiner eignen Untersuchungen über die Choleïnsäure mittheilen, welche zeigen, dass sie ein Gemisch von mehreren Stoffen ist, die man niemals zwei Mal gleich erhalten kann. Dem jungen Chemiker muss man inzwischen die Gerechtigkeit wiederfahren lassen, dass das, was er beschrieben hat, richtig angegeben ist. Ich erhielt es gerade so, wie er.

Wird das Alkoholextract der Galle in etwa der 4 bis 5fachen Gewichtsmenge Wassers aufgelöst, und tropfenweise mit einer Schwefelsäure vermischt, die mit der Hälfte ihres Gewichts Wasser verdünnt worden war, bis die Flüssigkeit anfängt stark sauer zu reagiren, so entsteht kein Niederschlag. Man kann sie dann 48 Stunden stehen lassen, ohne dass sich das geringste Zeichen eines Niederschlags zeigt. Die Galle enthält also in ihrem frischen Zustande keine Spur von Acide choleïque. Man kann so viel Schwefelsäure zumischen, wie man will, aber es entsteht kein Niederschlag. Dasselbe findet statt mit Salzsäure. Verdünnt man dann das Gemisch mit Wasser und lässt es einige Stunden digeriren, so bildet sich Acide choleïque auf die von Demarçay angegebene Weise. Die, welche sich zuerst absetzt,

ist auch nach der Abkühlung flüssig und nach allen Verhältnissen in Wasser löslich, woraus sie durch zugesetzte Schwefelsäure unverändert wieder gefällt wird. Theilt man die Verdunstung in mehrere Perioden, und giesst die Flüssigkeit zu neuer Verdunstung von dem Abgesetzten ab, so erhält man dieses jedes Mal weniger flüssig und pflasterähnlicher, und am Ende kann es nach dem Erkalten zu Pulver gerieben werden. Aber alle Portionen lösen sich nach der Abscheidung der sauren Mutterlauge vollkommen, wiewohl ungleich schnell in Wasser auf. Diese Verbindungen enthalten in ungleichen relativen Verhältnissen mit einander vermischt: eine Verbindung der angewandten Säure mit dem bitteren Bestandtheil der Galle, eine Verbindung des durch den Einfluss der Säure katalytisch gebildeten Gallenharzes mit demselben Bestandtheil, und noch einen sauren, so zu sagen harzartigen Körper.

Wenn die Digestion so lange fortgesetzt worden ist, dass die Masse nicht mehr flüssig, sondern, wie die nach Demarçay's Methode erhaltene, pflasterähnlich ist, so lässt sie sich am leichtesten behandeln. Man wäscht die Mutterlauge mit einem Gemisch von 1 Th. Schwefelsäure und 10 Th. Wasser ab, spült die verdünnte Schwefelsäure schnell mit kaltem Wasser ab, und legt die Acide choleïque in Äther. Man sieht, dass der Äther sie angreift, die Säure überzieht sich mit einem flüssigen, braungelben Syrup, der allmälig abfliesst und sich auf dem Boden ansammelt, während der Äther sich gelblich färbt. Wenn alles flüssig geworden ist, wird es mit neuem Äther 2 oder 3 Mal geschüttelt, bis dieser nichts mehr auflöst.

Wird der Äther abdestillirt, so bleibt ein klares rothgelbes Harz zurück, das sich auf Zusatz von Wasser in eine weisse oder weissgelbe, teigige Masse verwandelt. Das Wasser wird dabei weder sauer noch bitter, es löst aber ein wenig von dem Harz auf. Diese harzähnliche Substanz hat alle die Charactere, welche dem mit verdünnten Säuren aus der Galle gebildeten Harz angehören, und es wird von 2, nicht selten auch von 3 verschiedenen harzähnlichen, sauren Körpern ausgemacht, auf die ich weiter unten zurückkommen werde. Die syrupartige Masse, von der der Äther abgegossen wurde, ist in Wasser nach allen Verhältnissen auflöslich, sie schmeckt zugleich bitter, wie Galle, und sauer von Schwefelsäure oder Salzsäure, je nachdem die eine oder die andere Säure zu ihrer Darstellung angewandt worden war. Vermischt man sie jetzt mit ein wenig frisch gefälltem und noch feuchtem kohlensauren Bleioxyd, so entsteht ein Brausen und es fällt, wenn Schwefelsäure angewandt worden war, schwefelsaures Bleioxyd nieder. Wird die Flüssigkeit filtrirt, so hat man eine neutrale, etwas bleihaltige Flüssigkeit, die vollkommen wie Galle schmeckt. Digerirt man sie dann mit geschlämmtem Bleioxyd, welches in kleinen Portionen zugesetzt und damit wohl umgerührt wird, so verwandelt sich das Bleioxyd in ein pflasterähnliches, weiches Magma. Man fährt mit dem Zusetzen des Bleioxyds fort, so lange dieses noch pflasterähnlich wird, und verdunstet darauf die Flüssigkeit bis auf einen geringeren Rückstand und filtrirt; man bekommt eine schwach gelbliche Lösung, die, im Wasserbade eingetrocknet, eine gummi-

ähnliche, durchscheinende, weiche und am Ende harte Masse zurücklässt. Diese löst man nach dem Austrocknen in ein wenig wasserfreiem Alkohol, wobei sich eine geringe Portion eines weissen oder weissgelben, bleihaltigen Rückstandes bildet, den man abfiltrirt, aber mit neuem Alkohol nicht weiter abwäscht, weil er darin nicht absolut unlöslich ist. War nun der Versuch richtig durchgeführt, so hat man eine Alkohollösung die nicht durch Schwefelwasserstoff und auch nicht durch Schwefelsäure gefällt wird, ein Beweis, dass sie weder Bleioxyd, noch eine andere Basis enthält. Im luftleeren Raume verdunstet, lässt sie einen fast farblosen, aber gewöhnlich ein wenig ins Gelbe sich ziehenden Rückstand. Die Lösung in Alkohol röthet nicht Lackmuspapier, selbst nicht, wenn die eingetrocknete Stelle mit Wasser befeuchtet wird. Er ist nach allen Verhältnissen in Wasser löslich, schmeckt bitter, aber er schmeckt nicht so stark auf der Spitze der Zunge, sondern er offenbart seine Intensität erst hinten auf der Zunge, wo man ihn zugleich süsslich findet, in der That unbedeutend, aber an Lakritz erinnernd. Er ist der von mir beschriebene Gallenstoff in seiner Reinheit, der reichlichste Bestandtheil der Galle, derselbe, welcher ungefällt zurückbleibt, wenn man die Galle mit basischem essigsauren Bleioxyd vermischt, und welcher Gmelin's Gallenzucker ausmacht. Er ist weder sauer noch basich, aber er hat eine solche Neigung, sich in die harzähnliche Säure zu verwandeln, dass, wenn seine Lösung in Alkohol 10 bis 12 Stunden zur Verdunstung im luftleeren Raum bedarf, der wiederaufgelöste Rück-

stand schon sauer reagirt und bei der Digestion mit Bleioxyd oder beim Vermischen mit basischem essigsauren Bleioxyd von Neuem einen pflasterähnlichen Niederschlag bildet. Ich schlage vor, diesen Körper *Bilin* (von Bilis, Galle) zu nennen.

Fängt man damit an, die Acide choleïque, anstatt mit Äther zu behandeln, in Wasser aufzulösen, und die Lösung mit Bleioxyd zu behandeln, so erhält man weit weniger Bilin, weil der mit Bleioxyd verbundene Körper eine Verbindung von Bilin und 2 harzähnlichen Säuren mit Bleioxyd ist. Der Äther zieht nicht den ganzen Gehalt von diesen aus, sondern er bringt sie nur auf einen bestimmten niedrigeren Verbindungspunkt, worauf der Rückstand von diesen Säuren mit einer gewissen Quantität von Bilin in die Bleioxydverbindung eingeht.

Wird die pflasterähnliche Bleiverbindung mit kohlensaurem Alkali behandelt, so kann daraus mit einer Säure wiederum Acide choleïque gefällt werden, und sie giebt bei der Behandlung mit Äther u. s. w. von Neuem gleiche Resultate.

Die Lösung in Äther enthält die beiden harzähnlichen Säuren. Wird der Rückstand nach der Verdunstung des Äthers in wenigem kaustischen Ammoniak aufgelöst und in die Lösung Chlorbarium oder Barytwasser so lange eingetröpfelt, als noch eine Fällung entsteht, so erhält man einen pflasterähnlichen, zusammengebackenen Niederschlag, der hauptsächlich aus dem Barytsalz dieser Säuren besteht. Vermischt man das gefällte Barytsalz mit Alkohol, so löst sich der grössere Theil davon auf, während eine weiche, gewöhnlich bräunliche Masse zurückbleibt, die

ein Barytsalz von einer anderen harzähnlichen Säure ist, als die des aufgelösten Barytsalzes, und diese beiden Säuren sind Producte der Einwirkung von Säuren auf die Galle. Ich nenne die Säure des aufgelösten Barytsalzes *Fellinsäure*, Acidum fellicum, und die des in Alkohol unlöslichen Salzes *Cholinsäure*, Acidum cholinicum, zur Unterscheidung von Cholsäure, Acidum cholicum.

Durch diese Versuche hat es sich also gezeigt, dass die Acide choleïque eine Verbindung von Bilin, Fellinsäure und Cholinsäure ist, woraus folgt, dass auf die Analyse und Sättigungscapacität keine besondere Rechnung gegründet werden kann.

Wir kehren nun zu Demarçay's Versuchen zurück.

2. *Acide choloïdique* (von χολη, Galle und εἶδος, Gestalt) wird erhalten, wenn man das Alkoholextract der Galle in 12 bis 15 Theilen Wasser auflöst und die Lösung 3 bis 4 Stunden lang mit einem Überschuss von Salzsäure kocht. Die Acide choloïdique fällt dann zu Boden, die Flüssigkeit, welche Kochsalz und Taurin aufgelöst enthält, wird abgegossen, die Säure einige Male in Wasser geschmolzen, pulverisirt und dann weiter mit Wasser ausgelaugt, um anhängende Salzsäure zu entfernen, bis das durchgehende Wasser nicht mehr auf Silbersalz reagirt. Dann wird sie in sehr wenig Alkohol aufgelöst, mit Äther geschüttelt, um Fett wegzunehmen, und im Wasserbade verdunstet.

Demarçay beschreibt sie als eine nicht flüchtige fette Säure, die bei gewöhnlicher Lufttemperatur fest ist, und erst über + 100° schmilzt.

Sie ist gelb, geruchlos, schmeckt bitter, lässt sich leicht zu Pulver reiben, verwandelt sich in warmem Wasser in eine pflasterähnliche Masse, löst sich aber wenig darin auf. Sie löst sich leicht auch in schwächerem Alkohol und die Lösung röthet Lackmus. In Äther ist sie fast unlöslich. Sie verbindet sich mit Salzbasen, sättigt Alkalien und wird daraus durch Säuren wieder in Flocken gefällt, die zusammenbacken. In Rücksicht ihrer Sättigungscapacität konnte er keine recht übereinstimmenden Resultate erhalten. Mit 3 Analysen wurde ihr Kohlenstoffgehalt zu 73,16, 73,30 und 73,52, und ihr Wasserstoffgehalt zu 9,48, 9,51 und 9,58 bestimmt. Die übrigen Bestandtheile wurden nicht untersucht. Durch eine andere Berechnung, nämlich nach der Zusammensetzung der Acide choleïque, von der 1 Atom Taurin abgezogen und der dann 4 Atome Wasser zugerechnet wurden, hält er es für wahrscheinlich, dass sie aus $C^{37}H^{60}O^{6}$ besteht.

Dumas hat hernach diesen Körper analysirt und gefunden:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	73,3	38	73,0
Wasserstoff . .	9,7	60	7,4
Sauerstoff . .	17,0	7	17,6

Ich habe diesen Körper hervorgebracht sowohl aus dem Alkoholextract der Galle als auch aus reinem Bilin.

Aus dem Alkoholextract der Galle wird das Resultat erhalten, was Demarçay angegeben hat, aber der Rückstand besteht aus 3 verschiedenen Körpern, nämlich aus Fellinsäure, welche die grösste Menge davon ausmacht, Cholinsäure

und einem dritten Körper, der sowohl in Alkohol und Äther, als auch in Alkali unlöslich ist. Von reinem Bilin erhält man durch Kochen mit Salzsäure und darauf folgendes Verdunsten im Wasserbade ein Harz und eine saure Flüssigkeit, nach deren Verdunstung Taurin und Salmiak krystallisirt zurückbleiben, die man darauf mit Alkohol scheiden kann. Das abgesetzte Harz enthält die 3 erwähnten Körper, von denen sich 2 in Alkohol lösen und der dritte ungelöst zurückbleibt.

3. *Taurin.* Demarçay erhielt das Taurin aus der sauren Flüssigkeit, aus der sich das Gallenharz abgesetzt hatte. Sie wurde im Wasserbade verdunstet bis der grösste Theil von Kochsalz sich daraus abgeschieden hatte. Dann wurde das Liquidum abgegossen, mit der 5 bis 6 fachen Gewichtsmenge Alkohols vermischt und 24 Stunden in Ruhe gelassen, während welcher Zeit sich das Taurin, welches in Alkohol sehr schwerlöslich ist, daraus in nadelförmigen Krystallen absetzte, von denen die saure Mutterlauge mit Alkohol abgewaschen wurde. Es wurde dann in Wasser wieder aufgelöst und umkrystallisirt.

Bei der Analyse fand er in 3 Versuchen 19,243, 19,713 und 19,767 Procent Kohlenstoff und 5,774, 5,66 und 5,588 Procent Wasserstoff. Der Stickstoffgehalt wurde aus den relativen Volumen von Kohlensäuregas und Stickgas bestimmt, und er fand in 3 Versuchen auf 1 Volumen Stickgas 3,88, 3,93 und 3,95 Vol. Kohlensäuregas, was er als 1 : 4 berechnet. Danach nimmt er die Formel $C^4H^{14}N^2O^{10}$ für das Taurin an, welche einen ganz ungewöhnlich grossen Gehalt an Sauerstoff für einen indifferenten Körper ausweist. Inzwi-

schen hat auch Dumas das Taurin analysirt und Demarçay's Formel bestätigt. Dumas fand:

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	19,26	19,09	4	19,48
Wasserstoff . .	5,66	5,61	14	5,57
Stickstoff . . .	11,19	11,19	2	11,27
Sauerstoff . . .	63,89	64,11	10	63,68

Ich habe Demarçay's Bereitung des Taurins wiederholt und sie ist mir vollkommen geglückt. Die Quantität von Taurin, welche gebildet wird, ist nicht so unbedeutend.

4. *Cholsäure.* Man kocht Galle (vermuthlich ist darunter das Alkoholextract verstanden) mit einer gleichen Gewichtsmenge von Kalihydrat, aufgelöst in 2 Theilen oder in genau soviel Wasser, dass es sich aufgelöst erhält, weil die Bestandtheile der Galle sich aus einer zu starken Kalilauge abscheiden, und setzt während des Kochens von Zeit zu Zeit so viel Wasser hinzu, dass das, was sich abscheidet, wieder aufgelöst wird. Die ganze Masse, sagt er, verwandelt sich dabei allmälig in Cholsäure, die sich mit dem Alkali verbindet, und in Ammoniak, was weggeht, aber dies geht so langsam vor sich, dass ein mehrtägiges Kochen dazu erforderlich ist. Am Ende scheidet man die Kaliverbindung durch Concentrirung ab, giesst davon die Lauge ab, löst das braune Magma auf und fällt aus der Lösung die Cholsäure durch Essigsäure. Wird der Niederschlag pflasterähnlich, so muss man noch länger kochen, wovon man sich durch eine kleine davon genommene Probe überzeugt.

Ich versuchte eine concentrirte Lösung des Alkoholextracts der Galle mit kohlensaurem Kali

zu mischen, bis die Galle wieder abgeschieden wurde, goss darauf die Lauge ab, die wenigstens einen grossen Theil Kochsalz mitführte, aber nichts, was der Galle ihre Farbe giebt und was dann daraus mit Säuren ausgefällt werden konnte. Auf die abgeschiedene Masse goss ich eine Lösung von kohlensaurem Kali, verdünnt mit so viel Wasser, dass sich alles löste, und kochte die Lösung in einem Glaskolben über der Spirituslampe 3 bis 4 Stunden lang, wo die Flüssigkeit wieder so concentrirt geworden war, dass sich die Galle wieder abgeschieden hatte. Die Lauge wurde abgegossen und die Masse in Wasser gelöst, die Lösung verdünnt und mit Essigsäure in kleinem Überschuss vermischt, dann ein Paar Stunden stehen gelassen und nun filtrirt. Auf dem Filtrum blieb ein schneeweisser, saurer, in Wasser löslicher Körper zurück, der offenbar Demarçay's Cholsäure war, und welcher nach dem Trocknen eine zusammenhängende, glänzende Masse von feinen Krystallen bildete. Ich setzte den Versuch nicht weiter fort.

Demarçay hat die Cholsäure nicht analysirt, aber Dumas hat in der Hoffnung, durch vergleichende Resultate der Analysen die Metamorphose der Choleïnsäure aufzuklären, eine Analyse davon gemacht. Er fand die Cholsäure zusammengesetzt aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	68,5	42	68,8
Wasserstoff . .	9,7	72	9,6
Sauerstoff . . .	21,8	10	21,6.

Das Atomgewicht = 4663,84 wurde nicht durch die Sättigungscapacität controlirt. Dass aus diesen analytischen Resultaten kein wahrscheinliches Re-

sultat in Betreff des Verlaufs der Metamorphose geschöpft werden konnte, muss um so weniger Verwunderung erregen, da das Bilin, der Stoff welcher metamorphosirt wird, in Rücksicht seiner Existenz und Zusammensetzung noch unbekannt war, oder mit der Choleïnsäure für identisch gehalten wurde.

Was ich von meinen Versuchen angeführt habe, gehört zu einer Arbeit über die Galle, die ich noch nicht vollendet habe; ich hoffe sie indessen allmälig zu vollenden und dann darüber zu berichten. Was aus dieser Arbeit schon jetzt geschlossen werden kann, ist, dass der reichlichste Bestandtheil der Galle das Bilin ist, ein in Wasser und Alkohol nach allen Verhältnissen löslicher, nicht saurer, bitter schmeckender Körper. Aber es ist nicht der einzige bittere Bestandtheil. Was und welche die übrigen sind, kann ich noch nicht mit Bestimmtheit sagen, weil ihre Löslichkeit bei der Gegenwart von Bilin und die unaufhörlich fortschreitende Metamorphose des Bilins alle Verhältnisse so verwickeln, dass man nur schwer zu sicheren Resultaten gelangen kann.

Gallensteine und Cholesterinsäure.

Brandes *) hat die Gallensteine aus einer galleleeren Gallenblase eines an der Lungensucht verstorbenen Menschen analysirt. Diese Steine gaben 3,83 Procent in Wasser löslicher Bestandtheile, Thierstoffe und Salze aus der Galle. Äther liess dann 7,57 Procent Gallenfarbstoff ungelöst zurück, und Alkohol zog aus dem nach der Verdunstung des Äthers gebliebenen Rückstande 3,83

*) Brandes Archiv der Pharmac. XII. pag. 256.

Procent Gallenharz aus und liess 81,77 Procen Cholesterin zurück.

Aus diesem Cholesterin versuchte Brande Cholesterinsäure hervorzubringen, dadurch, da er es so oft mit neuen Portionen Salpetersäu kochte, als noch Fett auf der Oberfläche der Flü sigkeit schwamm. Das Product davon war ei harzähnliche Säure, die nicht eine der Eige schaften besass, welche Pelletier und Cavent von dieser Säure angegeben haben. Inzwisch muss bemerkt werden, dass Brandes nicht da selbe Verfahren, wie die französischen Chemike angewandt hat. Sie schreiben vor, das Cholester mit einer gleichen Gewichtsmenge Salpetersäu zu kochen, so lange sich noch Stickoxydgas en wickelt, worauf die Säure aus der Lösung bei Erkalten anschiesst. Brandes kochte das Ch lesterin mit 5 Mal erneuerter Salpetersäure, b kein unzersetztes Cholesterin mehr übrig wa Pelletier's und Caventou's Versuche zeige was das erste Product der Metamorphose ist, d Versuche von Brandes dagegen das, was d letzte ist.

Cholesterin. Marchand *) hat das Cholesterin analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden							Atome	Berechnet
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.		
Kohlenstoff	85,36	85,11	84,86	84,98	84,88	84,79	84,90	37	84,998
Wasserstoff	11,99	12,06	12,05	12,10	—	12,35	12,00	64	11,998
Sauerstoff .	2,65	2,83	3,09	2,92	—	2,86	3,10	1	3,004.

Atomgewicht = 3328,552. Diese Analysen bestätigen die von Chevreul und Couërbe, und bestimmen durch ihre Anzahl die Zusammensetzung mit einiger Sicherheit.

*) Journ. für pract. Chemie XVI. pag. 37.

Leberthran.

Über den sogenannten Leberthran sind neue Versuche angestellt worden. Die im vorigen Jahresberichte S. 640 angeführten Versuche von Marder sind von Bley und Brandes*) wiederholt worden, welche beide Jod darin fanden, wiewohl in sehr geringer Menge. Der Thran wird in Seife verwandelt und diese durch gelindes Brennen verkohlt, die Salze werden mit Wasser ausgezogen und auf einen Jodgehalt geprüft, der sich darin gering aber nicht zweideutig zeigt.

Harn.

Die ungleiche Beschaffenheit des Harns von ein und derselben Person nach ungleichem Getränk und Nahrung, nach ungleicher Tageszeit, nach ungleich starker Hautausdünstung, nach Ungleichheiten in dem Krankheits-Zustande bei den Krankheiten u. s. w., giebt dem Arzt so viele und wesentliche Winke, die sowohl die Veränderungen in der Beschaffenheit des Zustandes betreffen, als auch auf die Hülfsmittel, welche ergriffen werden müssen, hinweisen, dass man es bedauern muss, dass practische Ärzte sie so wenig benutzen. Die Ursache davon liegt wohl grossentheils darin, dass die Untersuchung des Harns mehr Zeit kostet, als man glaubt darauf verwenden zu können, und zur richtigen Beurtheilung mehr Kenntniss in der Thierchemie verlangt, als man bis jetzt bei der Erlernung der Heilkunst sich zu verschaffen für nöthig gehalten hat. Es ist inzwischen klar, dass dieses Verhältniss geändert werden muss. Um ein solches leichteres Studium des Harns in Krankheiten einzuleiten, hat Bostock**) eine allge-

---

*) Archiv der Pharmac. XIII. pag. 156.

**) Johnsons Med. Chir. Review. Oct. 1838. pag. 383.

meine Formel für diese Beobachtungen vorgeschlagen, durch deren Anwendung Zeit erspart und eine bestimmte Methode für Vergleichungen gefunden werden soll, die der Arzt machen könnte, ohne dazu grössere chemische Erfahrungen zu bedürfen. Wiewohl dieser Gegenstand mehr der ausübenden Heilkunde angehört, als der eigentlichen Thierchemie, so werde ich doch, um darauf aufmerksam zu machen, einen Auszug aus seinem Beobachtungs-Journal mittheilen, der gekannt und nachgeahmt zu werden verdient. (S. die Tabelle p. 687.)

In Betreff der Art, den Grad der sauren Beschaffenheit zu bestimmen, als auch in Rücksicht auf die Schlüsse, welche aus dem beobachteten Verhalten gezogen werden können, verweise ich auf die Abhandlung.

Rayer*) theilt den Harn von krankhafter Beschaffenheit in folgende Arten ein: 1) *Chylöser Harn*, enthält ausgesickerte Lymphe mit ihren Bestandtheilen, Fibrin, Albumin, Fettkügelchen, u. s. w. Das Fibrin coagulirt daraus nach dem Lassen und oft schon in der Blase. Man erinnert sich, dass A. Marcet einen Blasenstein aus Fibrin gefunden hat. 2) *Albumin- und fetthaltiger Harn*; unterscheidet sich von dem vorhergehenden durch die Abwesenheit von Fibrin. Kommt vor in der Bright'schen Nierenkrankheit, u. s. w., und als Symptom in verschiedenen anderen acuten und chronischen Krankheiten. 3) *Fetthaltiger Harn*, enthält eine Menge von Fettkügelchen, aber er ist sonst gesund. 4) *Milchiger Harn*, scheint wirkliche Milchkügelchen zu enthalten und

*) Pharmac. Centralblatt 1838. pag. 632.

Zu beobachten.	Gesund.	Hüftweh mit Drang zum Uriniren.	Gichtsymptome, Schmerz in einem Fuss.	2 Tage darauf, keine Gicht mehr.	Hüftweh, reichlicher Schweiss.	Gichtsymptome, vermehrte Harnabsonderung.
Zeit	Nachts.	Nachts.	Nachts.	Nachts.	2 Uhr Nachmitt.	Nachts.
Menge	10 Unzen.	20 Unzen.	14 Unzen.	12 Unzen.	4 Unzen.	14 Unzen.
Klarheit	Klar.	Durchsichtig.	Schwach trübe.	Ganz klar.	Klar.	Trübe.
Farbe	Blass citronengelb.	Blass citronengelb.	Gelb.	Bräunlich.	Hell.	Bräunlich.
Geruch	Urinös.	Fade.	Natürlich.	Stark.	Stark.	Stark unangenehm.
Specifisches Gewicht	1,014	1,0114	1,0066	1,015	1,007	1,018
Grad der sauren Beschaffenheit	6°	4°	4°	4°, nach 8 Tagen 12°	3°	6°, nach 9 Tagen 9°.
Rückstand nach der Verdunstung	5,05	4,46.	2,12	6,3	2,35	5,65
Löslich in Alkohol	2,6	2,6	—	4,86	1,1	4,5
Wirkung der Erhitzung	0	Geringer Niederschlag.	0	0	0	0
Reaction von Sublimat	Trübe beim Erhitzen; fällt 2,1 Gr. auf die Unze.	Fällung in der Wärme, 1,8 Gr. auf die Unze.	Dichte Flocken in der Wärme, 1,35 Gr. auf die Unze.	Braune Fällung in der Wärme, 3,1 Gr. auf die Unze.	Leichte Flocken in der Wärme, 0,8 Gr. auf die Unze.	Starke Fällung in der Wärme, 1,892 Gr. auf die Unze.
Niederschlag mit Ammoniak	0,5 Gr. auf d. U.	0,8 Gr.	0,2 Gr.	1,9 Gr.	0,2 Gr.	0,8 Gr.
Niederschlag mit oxalsaurem Ammoniak	0,3 Gr. auf d. U.	0,35 Gr.	0,05 Gr.	0,45 Gr.	0,5 Gr.	0,3 Gr.
Freiwillige Veränderungen im Harn	Nach 2 Tagen eine leichte Wolke. Nach 6 Tagen weniger sauer, etwas trübe.	Wird allmälig trübe und setzt eine weisse Kruste ab. Nach 6 Tagen weniger sauer.	Nach 2 Tagen undurchsichtig, nach 4 Tagen Niederschlag, alkalische Reaction.	Nach 2 Tagen ganz trübe, hellbrauner Niederschlag, stark saure Reaction.	Nach 4 Tagen schwach trübe, weisser Absatz, weniger sauer.	Nach 4 Tagen ein Niederschlag v. einer theils weissen, theils purpurfarbenen Substanz, dem Gewicht nach 1,592 Gr. Wird klar beim

setzt Rahm ab, wobei er sich klärt. Hierzu dürfte jedoch mit Recht noch eine Menge von anderen, ähnlich characterisirten Arten gerechnet werden können.

Cap und Henry*) haben einen viscösen Harn analysirt. Das Liquidum selbst war von natürlicher Beschaffenheit, es setzte einen Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Talkerde ab, und enthielt eine weisse schleimige Substanz aufgeschlämmt, die die Ursache der viscösen Beschaffenheit war. Sie war weiss, konnte in Fäden gezogen werden. Sie wurde auf einem Filtrum gesammelt. Die Versuche liessen es unentschieden, ob sie Fibrin, Albumin oder Schleim war, wiewohl es sehr wahrscheinlich ist, dass sie von einer unnatürlichen Menge eines krankhaften Schleims von der Schleimhaut der Harnblase, mit dem ihre Eigenschaften auch recht gut übereinstimmen, ausgemacht wurde.

Harnstoff a) in der Nierensubstanz.

Bei der Untersuchung einer Pferdeniere versuchte ich vergebens, eine Spur von Harnstoff daraus zu erhalten. Hierdurch veranlasst vermuthete Lecanu**), dass dies in der Schwierigkeit, diese Substanz darzustellen, seinen Grund habe, da sie nothwendig in diesem Organ enthalten sein müsse. Er hatte Gelegenheit, zu seinen Versuchen eine Niere von einer, in Folge eines Falls gestorbenen Frau anzuwenden. Die Niere wurde zerhackt und im Mörser mit Wasser gerieben. Das Liquidum wurde abgeschieden, mit Alkohol coagulirt, filtrirt und zur Syrupdicke verdunstet.

---

*) Journ. de Pharmac. XXIV. pag. 261.

**) Journ. für pract. Chemie XIV. pag. 498.

Dieser Syrup wurde mit concentrirtem Alkohol behandelt, der nach dessen Abdestillirung bleibende Rückstand mit der dreifachen Volummenge Salpetersäure, die durch vorhergehendes Kochen von salpetriger Säure befreit worden war, übergossen, damit wohl umgeschüttelt und in Eiswasser gestellt. Es setzte sich eine körnig krystallinische Masse ab, die, auf Löschpapier abgetropft und in Wasser gelöst, auf Zumischung von Salpetersäure regelmässig in Blättern angeschossenen salpetersauren Harnstoff absetzte.

b) im Blute.

Marchand *) hat neue Versuche angestellt um darzulegen, dass sich nach der Unterbindung der Nieren (nicht nach deren Wegschneidung, wodurch das Thier unnöthiger Weise gequält wird) Harnstoff im Blute befindet. 10 Tage nach der Unterbindung zapfte er einem Hunde das Blut ab, von dem ungefähr 3 Pfund erhalten wurden, die bei einer ähnlichen Behandlung, wie die eben angeführte der Flüssigkeit der Nieren, 4,88 Grammen salpetersauren Harnstoff gaben. Marchand hat sich die Frage vorgelegt, ob der Harnstoff aus den stickstoffhaltigen Bestandtheilen des Bluts gebildet werde, oder ob er nur eine Abscheidung von den stickstoffhaltigen Stoffen sei, die mit der Nahrung hineingekommen sind und für ihre Processe nicht dienen können. Um darüber zu einer Entscheidung zu kommen, wählte er einen grösseren etwas mageren Hund, fütterte ihn anfänglich reichlich mit Milch und untersuchte seinen Harn. Dieser gab in den ersten 5 Tagen 2,6 Procent Harnstoff. Nach noch 5 Tagen erhielt er davon 3 Pro-

*) Journ. für pract. Chemie XIV. pag. 490.

cent und nun vermehrte er sich nicht mehr. Jetzt wurde das Futter des Hundes geändert und er erhielt nichts anders, als reinen Candiszucker und destillirtes Wasser. Er verzehrte täglich 10 Unzen Zucker und er befand sich dabei im Anfange vollkommen wohl. Nach 6 Tagen enthielt der Harn 2,8, 5 Tage darauf 2,4 und nach noch 5 Tagen 1,8 Procent Harnstoff. Nun waren 20 Tage verflossen und der Hund war höchst abgemagert und kraftlos. Aber er erlangte durch Fleischbrühe und Milch wieder Kräfte und Fleisch, so dass der Harn nach 14 Tagen 3,5 Procent Harnstoff enthielt. Da die Harnabsonderung während dieses Versuchs fortwährend Harnstoff enthielt, ungeachtet der zunehmenden Abmagerung und des Verlustes der Kräfte, während der Hund nichts anderes als stickstofffreie Nahrung erhielt, so erweist sich daraus, dass die Bildung des Harnstoffs auf Kosten der Bestandtheile des Bluts geschieht, die, wenn sie nicht ersetzt werden, allmälig dadurch verloren gehen, wodurch das Thier abgemagert und entkräftet wird.

Verbindungen des Harnstoffs mit Säuren.

Cap und Henry *) haben gefunden, dass der Harnstoff im Harn nicht im freien, sondern im gebundenen Zustande vorkommt, und zwar hauptsächlich als milchsaurer Harnstoff. Als das zur Honigdicke abgedunstete Alkoholextract des Harns in Wasser aufgelöst, die freie Säure darin mit Zinkoxyd gesättigt und die eingetrocknete Masse hernach mit wasserfreiem Alkohol behandelt wurde, setzte sich bei dessen Verdunstung milchsaurer Harnstoff in Krystallen ab, aus denen sowohl die

*) Comptes Rendus, 1 Sem. 1838. pag. 336.

Milchsäure als auch der Harnstoff abgeschieden werden konnten. — Der Umstand, dass der Harnstoff in dem Harn mit einer Säure verbunden vorkommt, ist die Ursache, weshalb er bei der Analyse nur durch Beihülfe von einer Basis, die ihn in Freiheit setzt, oder durch Salpetersäure, welche damit eine in freier Säure schwerlösliche Verbindung bildet, zum Vorschein kommt. In einer spätern Arbeit**) haben sie gezeigt, dass der Harnstoff in dem Harn von Pferden und Kühen mit Hippursäure, und in dem Koth von Vögeln und Schlangen mit Harnsäure verbunden ist. Man sättigt den Harn vollständig mit Barytwasser oder extrahirt den Koth mit Barytwasser, fällt den Überschuss von Baryt mit Kohlensäure, verdunstet die Flüssigkeit bis zur Trockne, erschöpft den Rückstand mit wasserfreiem Alkohol, verdunstet diese Lösung bis zur Verflüchtigung des Alkohols und löst den Rückstand in wenig Salpetersäure, worauf sich salpetersaurer Harnstoff absetzt.

Man kann die Verbindungen des Harnstoffs mit Säuren auf mehrfache Weise hervorbringen, entweder dadurch, dass man die Säure und den Harnstoff direct in gehörigem Verhältniss verbindet, und die Lösung in der Evaporationsglocke über Schwefelsäure abdunstet, oder durch doppelte Zersetzung, wobei man oxalsauren Harnstoff und Kalksalze anwendet. Vielleicht kann man auch dadurch, dass man salpetersauren Harnstoff und Bleisalze vermischt, eintrocknet und den Rückstand mit Alkohol behandelt, denselben Zweck erreichen.

---

*) Journ. de Pharmac. XXV. pag. 133.

Cap und Henry haben schwefelsauren, milchsauren und hippursauren Harnstoff dargestellt, aber diese Verbindungen nur oberflächlich beschrieben.

Der *schwefelsaure Harnstoff* wird aus oxalsaurem Harnstoff erhalten, indem man diesen, in seiner doppelten Gewichtsmenge Wassers aufgelöst, mit frisch gefällter und ausgewaschener schwefelsaurer Kalkerde digerirt, bis die Zersezzung vor sich gegangen ist. Dann mischt man Alkohol hinzu, filtrirt die Lösung und verdunstet, wobei die Verbindung in Körnern oder Nadeln anschiesst.

Der *milchsaure Harnstoff* wird erhalten, wenn man eine Lösung von oxalsaurem Harnstoff tropfenweise mit einer Lösung von milchsaurem Kalk vermischt, so lange noch ein Niederschlag entsteht. Dann wird die Lösung filtrirt und in einer Evaporationsglocke über Schwefelsäure verdunstet. Das Salz schiesst in farblosen, langen, sechsseitigen Prismen an, die einen salpeterartigen, kühlenden Geschmack besitzen. Sie zerfliessen in der Luft, lösen sich leicht in Wasser und Alkohol, aber nur unbedeutend in Äther. Sie führen an, dass die Krystalle beim gelinden Erhitzen schmelzen und sich unverändert verflüchtigen; aber sie scheinen nicht untersucht zu haben, ob man unverändert sublimirten milchsauren Harnstoff erhält. In stärkerer Hitze werden sie mit Zurücklassung von Kohle zersetzt.

Sie behaupten, dass sich während des Verdunstens des Harns der milchsaure Harnstoff verflüchtige, und gründen diese Behauptung auf folgenden Versuch. Ein Kilogramm frischer Harn wurde bis zur Dicke eines klaren dünnen Syrups abge-

dunstet und dann die Salze daraus absetzen gelassen. Hierauf wurde das Liquidum abgegossen, mit kohlensaurer Kalkerde digerirt, um alle freie Säure zu sättigen, dann filtrirt und verdunstet, bis eine salzartige Substanz sich abzusetzen anfing. Die rückständige Masse wurde mit einem Gemisch von 2 Theilen Alkohol von 0,833 und 1 Thl. Äther geschüttelt, und dieses 3 Tage lang oft wiederholt. Die spirituöse Flüssigkeit wurde nun abgegossen und der freiwilligen Verdunstung überlassen, wobei 18 Grammen milchsauren Harnstoffs in gelblichen prismatischen Nadeln zurückblieben, die nur 9 Gr. Harnstoff entsprechen. Aber der Harn enthält 27 bis 30 Grammen Harnstoff in 1 Kilogramm. Daher glauben sie, dass sich der übrige während der Verdunstung verflüchtigt habe. Aber sie vergessen dabei, dass Alkohol und Äther aus einer Wasserlösung niemals mehr als eine gewisse Quantität von einem im Wasser löslichen Salz ausziehen können, und davon um so weniger, je leichtlöslicher das Salz im Wasser ist. Wenn der milchsaure Harnstoff während der Verdunstung des Harns flüchtig wäre, so würde man niemals daraus den Gehalt davon bis zu 2,7 und 3 Procent erhalten können, weil die Verdunstung allen seinen Abscheidungsmethoden vorangehen muss.

Den *hippursauren Harnstoff* stellten sie aus Kuh- oder Pferde-Harn dar, indem sie ihn bis zu einer Masse von Mus-Consistenz verdunsteten, die sie mit Alkohol vermischten, schüttelten und von dem Gefällten wieder abfiltrirten. Der Alkohol liess beim Verdunsten in gelinder Wärme eine musähnliche Masse zurück, die ausgepresst wurde.

Das Feste wurde in kochendem Alkohol gelö[st,] die Lösung mit thierischer Kohle entfärbt, filtri[rt] und verdunstet, wobei der hippursaure Harnst[off] in feinen Nadeln zurückblieb.

In Rücksicht auf die leichteste Methode, de[n] Harnstoff aus dem Harn rein zu erhalten, empfe[h]len sie, man solle den bis zur dünnen Syrupsdi[cke] abgedunsteten Harn nicht erkalten lassen, be[vor] man ihn mit Salpetersäure, die durch Kochen vo[r]her von salpetriger Säure befreit sein muss, ver[]mischt, sondern man soll ihn noch warm da[mit] vermischen. Es entsteht dabei wohl eine Reacti[on,] aber der salpetersaure Harnstoff, welcher da[nn] auskrystallisirt, ist rein und farblos, und er wi[rd] auch nicht in bemerkenswerther geringerer Qua[n]tität erhalten. Das salpetersaure Salz gibt da[nn,] nach dem Umkrystallisiren, mit kohlensaurem Ka[li] und Alkohol reinen Harnstoff.

Zusammensetzung der Salze des Harnstoffs.

Regnault *) hat gezeigt, dass sowohl der oxalsaure als auch der salpetersaure Harnstoff 1 Atom Wasser aufnimmt, welches bei + 110° dar[]aus nicht entfernt werden kann. Der oxalsaure Harnstoff gab bei der Verbrennung mit Kupfer[]oxyd 23,11 Procent Kohlenstoff und 4,79 Procent Wasserstoff, was genau 1 Atom Harnstoff, 1 At. Oxalsäure und 1 At. Wasser entspricht. Ohne Wasser würde er nur 4,13 Wasserstoff und 25,96 Kohlenstoff geben. Das salpetersaure Salz gab 10,04 Kohlenstoff, 4,09 Wasserstoff und 34,99 Stickstoff, was auch wohl mit 1 Atom Wasser über[]einstimmt, ohne welches das Salz 10,67 Kohlen[]stoff, 3,48 Wasserstoff und 37,03 Stickstoff geben

*) Annal. de Ch. et de Phys. LXVIII. p. 154.

müsste. Hierdurch sucht Regnault diese Salze in dieselbe Kategorie, wie die vegetabilischen Salzbasen, zu stellen.

Nachdem wir nun gesehen haben, dass sich der Harnstoff wahrscheinlich mit allen Säuren verbindet, bleibt noch übrig, ihn mit Salzsäure zu verbinden, indem man den oxalsauren Harnstoff durch Chlorcalcium zersetzt und die Verbindung analysirt, die wahrscheinlich kein Wasser enthält, sondern an dessen Stelle 2 Atome Wasserstoff mehr, als der freie Harnstoff. Da dieser Körper mit seinen 2 Atomen Sauerstoff nicht mehr als 1 Atom Säure sättigt, wodurch er sich von den Sauerstoffbasen unterscheidet, so gibt dies Veranlassung zu vermuthen, dass er kein einfaches organisches Oxyd ist, sondern zusammengesetzt ist aus:

1 Atom eines ternären Oxyds	$=2C+2H+2N+2O$
1 Doppelatom Ammoniak . .	$6H+2N$
1 Atom Harnstoff	$=2C+8H+4N+2O$,

wodurch alle Anomalien auf eine einfache Weise erklärt werden. Bekanntlich hat Wöhler gefunden, dass eine Auflösung von cyansaurem Ammoniumoxyd beim Abdunsten in Harnstoff verwandelt wird, der damit vollkommen isomerisch ist. Auch ist es bekannt, dass wasserhaltige Cyansäure wenige Grade über 0° freiwillig in einen Körper übergeht, der aus einer gleichen Anzahl von Atomen von Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff besteht.

Harnsäure.

Fritzsche*) hat eine Verbindung der Harnsäure mit Schwefelsäure dargestellt. Sie wird

*) Journ. für pract. Chemie XIV, pag. 243.

erhalten, wenn man die Harnsäure in warmer concentrirter Schwefelsäure auflöst, die klare Lösung abgiesst und erkalten lässt, wobei die Verbindung in grossen farblosen Krystallen anschiesst. Die Verbindung beruht auf sehr schwachen Verwandtschaften, sie wird feucht in der Luft und dabei trennen sich die Bestandtheile wieder, die Schwefelsäure löst sich in dem Wasser und die Harnsäure bleibt ungelöst. Sie schmilzt bei $+70^0$ und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse; bei $+150^0$ fängt sie an zersetzt zu werden. Wasser löst Schwefelsäure daraus auf und lässt die Harnsäure ungelöst zurück. Sie besteht aus $C^5H^4N^4O^3 + 4\ddot{S} + 4\dot{H}$, oder aus 1 Atom wasserfreier Harnsäure und 4 Atomen wasserhaltiger Schwefelsäure. Fritzsche empfiehlt die Hervorbringung dieser Verbindung zur Darstellung einer vollkommen reinen Harnsäure. Man löst z. B. den Schlangenkoth in warmer Schwefelsäure. Die Verbindung schiesst, auch wenn die Säure sich dabei braun färbte, farblos an. Man braucht nicht einmal die Krystallisation abzuwarten, wie schon Döbereiner gezeigt hat; man mischt zu der klaren Lösung Wasser in kleinen Portionen, wobei die Harnsäure blendend weiss in feinen schweren krystallinischen Blättchen niederfällt. Auf neuem Zusatz von Wasser fällt noch mehr Harnsäure nieder. Die Harnsäure wird abfiltrirt und wohl abtropfen gelassen, bevor man Wasser zum Abwaschen darauf giesst, weil die saure Flüssigkeit, aus der die Harnsäure sich abgesetzt hat, andere Thierstoffe aufgelöst enthält, welche bei stärkerer Verdünnung daraus niederfallen. Verdünnt man daher die Auflösung

sogleich mit vielem Wasser, so fallen auch diese nieder und man erhält eine gefärbte unreine Harnsäure.

Purpursäure.

Fritzsche*) hat in einer kurzen Angabe angezeigt, dass das Murexid (Prout's purpursaures Ammoniak), wie ich es im vorigen Jahresberichte S. 619, wahrscheinlich zu machen gesucht habe, ein Salz von einer eignen Säure sei, die wohl auf andere Basen übertragen, aber nicht durch andere Säuren im wasserhaltigen Zustande abgeschieden werden könne. Fritzsche hat sie auf andere Basen, z. B. auf Silberoxyd übertragen. Für das Ammoniaksalz giebt er die Formel $\dot{N}H^4 + C^{16}H^8N^{10}O^{10}$, und für das Silbersalz $\acute{A}g + C^{16}H^8N^{10}O^{10} + \dot{H}$. Diese Atomenzahlen unterscheiden sich wesentlich von den von Liebig und Wöhler im vorigen Jahresbericht angegebenen, was Fritzsche dem Umstande zuschreibt, dass deren Analyse vom Murexid etwas über 3 Procent Stickstoff mehr angebe, als er gefunden habe.

Folgende sind die hauptsächlichen Einzelheiten von Fritzsche's Angaben. Das purpursaure Ammoniak wird am sichersten auf die Weise hervorgebracht, dass man eine concentrirte und erhitzte Lösung von Alloxan tropfenweise mit kohlensaurem Ammoniak versetzt, bis sie einen schwachen Geruch nach Ammoniak erhalten hat. Das Salz fängt schon während des Zusetzens an niederzufallen und beim Erkalten setzt sich noch mehr davon ab. Der Niederschlag wird mit reinem kalten Wasser gewaschen, bis dies mit reiner Purpurfarbe durchgeht.

---

*) Bullet. des Sc. de St. Petersb. Nr. 107.

Das *Ammoniaksalz* schiesst aus einer Lö-
in Wasser in Krystallen an, die 6 Procent o-
2 Atome Krystallwasser enthalten, welche sie bei
Trocknen leicht verlieren. Das bis zu + 100
erhitzte Salz ist wasserfrei. Es wurde zusammen-
gesetzt gefunden aus:

	Gefunden 1.	2.	3.	Atome	Berechnet	Liebig und Wöhler Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	34,78	34,43	35,52	16	35,10	12	34,033
Wasserstoff . .	2,82	2,84	2,83	16	2,86	12	3,000
Stickstoff . . .	30,70	30,89		12	30,48	10	32,813
Sauerstoff . .	31,70	31,84		11	31,56	8	30,094.

Ich habe zur Vergleichung Liebig's und Wöhler's Formel und Analyse dabei gesetzt. Der Unterschied liegt hauptsächlich in dem Stickstoffgehalt. Der Kohlenstoffgehalt weicht jedoch davon nach Fritzsche's Versuchen um $\frac{3}{4}$ bis $1\frac{1}{4}$ Procent ab $= \dot{N}H^4 + C^{16}H^8N^{10}O^{10}$.

Eine Lösung von purpursaurem Ammoniak in Wasser giebt beim Versetzen mit Säuren Murexan; wird es aber in trockner Gestalt mit Säuren behandelt, die nicht mehr verdünnt sind, so löst es sich mit gelblicher Farbe auf, und aus der Lösung schiessen beim freiwilligen Verdunsten grosse Krystalle an, die wie wasserfreies Alloxan aussehen. Salzsäure scheint bei einer ähnlichen Behandlung Krystalle hervorzubringen, welche wie Alloxantin aussehen, die es aber nicht sind, sondern milchig werden und in Wasser zerfallen. Diese Metamorphosen verdienen besser studirt zu werden.

Das *purpursaure Kali* wird am besten erhalten wenn man eine gesättigte Lösung des Ammoniaksalzes in eine Lösung von salpetersaurem Kali, worin das Kalisalz fast unauflöslich ist, tropft,

das Salz dann mit einer kochendheissen Salpeterlösung wäscht, in reinem Wasser löst und umkrystallisirt. Man erhält es in ziemlich grossen Krystallen, die denen des Ammoniaksalzes ähnlich sind, aber sie sind dunkler gefärbt. Es enthält 2 Atome Krystallwasser, von denen 1 bei + 100° weggeht, das andere aber erst bei einer viel höheren Temperatur. Das bei + 300° getrocknete Salz wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	31,22	16	32,33
Wasserstoff . .	1,33	8	1,33
Stickstoff . . .	24,05	10	23,62
Sauerstoff . . .	27,92	10	26,99
Kali	15,48	1	15,73.

Der Kohlenstoffgehalt weicht hier um 1,11 Procent von der Rechnung ab, was durchaus zu viel ist.

Das *Barytsalz* fällt aus der Auflösung des Ammoniaksalzes durch Chlorbarium nieder, in Gestalt eines dunklen schwarzgrünen Krystallpulvers, welches beim Zerreiben dunkel purpurroth wird, und sich gerade in so viel Wasser löst, dass dieses davon eine Purpurfarbe erhält. Wird diese Lösung mit Barytwasser vermischt, so fällt ein violettes, flockiges, basisches Salz nieder. Das Salz enthält 5 Atome Krystallwasser, von denen 4 bei 100° weggehen. Das so getrocknete Salz enthält 22 Procent Baryterde und besteht aus $\dot{B}a + C^{16}H^{8}N^{10}O^{10} + \dot{H}$.

Das *Silberoxydsalz* wird aus der Lösung des Ammoniaksalzes durch eine schwach saure Lösung von salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Der Niederschlag ist krystallinisch und schimmert ins Braune und Grüne. Es enthält 4 Atome Krystallwasser, wovon 1 bei + 130° zurückbleibt.

Das bei dieser Temperatur getrocknete Salz wurde analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden 1.	2.	3.	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	25,67	25,84	25,74	16	25,89
Wasserstoff . .	1,32	1,30	1,31	10	1,32
Stickstoff . . .	19,01	18,80	19,27	10	18,75
Sauerstoff . . .	23,23	23,37	22,93	11	23,30
Silberoxyd . .	30,77	30,69	30,75	1	30,74

Diese Analysen stimmen sowohl unter sich, als auch mit der Rechnung und weisen $\dot{A}g + C^{16}H^{8}N^{10}O^{10} + \dot{H}$ aus.

Hieraus folgt also, dass die wasserfreie Purpursäure besteht aus:

	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	16	38,725
Wasserstoff . .	8	2,581
Stickstoff . . .	10	28,029
Sauerstoff . . .	10	31,665.

Wenn das Silbersalz, womit das Ammoniaksalz gefällt wird, neutral ist, so wird ein flockiger violetter Niederschlag erhalten, der ein basisches Salz sein soll, das beim Trocknen zusammenbackt mit glänzender Oberfläche, wie Gummi. Am leichtesten wird dieser Niederschlag erhalten, wenn in dem Ammoniaksalz das Ammoniak vorwaltet.

Das *Bleisalz* wird nicht gefällt, sondern es scheint löslich zu sein. Der Niederschlag, der nach einer Weile durch Bleizucker abgeschieden wird, ist hell purpurfarben, locker und krystallinisch, aber er enthält zugleich essigsaures Bleioxyd. Mit Salpetersäure giebt dieser Niederschlag ein dunkel purpurfarbenes krystallinisches Pulver, welches vielleicht das neutrale Salz sein kann.

Harnbenzoësäure. Ansichten von ihrer Zusammensetzung.

Pelouze*) hat darzulegen gesucht, dass in der Harnbenzoësäure (**Liebig's** Hippursäure) der saure Körper Ameisensäure ist, darin verbunden mit 1 Atom Bittermandelöl und 1 Atom Blausäure, auf folgende Weise:

1 Doppelatom Blausäure	=	2C +	2H +	2N	
1 Atom Bittermandelöl	=	14C +	12H		+ 2O
1 Atom Ameisensäure .	=	2C +	2H		+ 3O
1 Atom Hippursäure . .	=	18C +	16H +	2N	+ 5O.

Nach den im Jahresberichte 1836 S. 461 mitgetheilten Analysen von dieser Säure enthält sie 2 Atome Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff mehr, als in dieser Übersicht. Aber dies kann dem Umstande beigemessen werden, dass die analysirte Säure wasserhaltig war, d. h. dass sie 1 Atom basisches Wasser enthielt. **Pelouze** führt zur Bestätigung dieser Ansicht die Zusammensetzung der Mandelsäure aus Bittermandelöl und Ameisensäure (Jahresb. 1838 S. 254) an. Dass die sogenannte Hippursäure eine Zusammensetzung von analoger Art haben könne, ist allerdings wahrscheinlich; dass aber die nun angeführte die richtige sei, ist nicht eben so sicher. Im Jahresberichte 1836 am a. O. zeigte ich, dass sie aus 1 Atom Benzoësäure und einem stickstoffhaltigen organischen Oxyd bestehen könne. Bei der Metamorphose giebt die Säure sowohl Ameisensäure als auch Benzoësäure, was davon aber Educt oder Product ist, ist unmöglich zu entscheiden.

Wird die Hippursäure mit verdünnter Schwefelsäure und Mangansuperoxyd in der Wärme behandelt, so entwickelt sich Kohlensäuregas in

---

*) Annal. der Pharmac. XXVI. pag. 60.

Menge, und aus der kochendheiss filtrirten Lösung schiesst reine Benzoësäure an, während schwefelsaures Ammoniak in der Lösung zurück bleibt. Pelouze nimmt an, dass die Ameisensäure dabei zersetzt werde in Wasser und Kohlensäure, deren Entstehung sowohl auf der Zersetzung der Ameisensäure als auch auf der der Blausäure beruhe. Inzwischen ist es eine Methode zur Hervorbringung der Ameisensäure, dass man organische Stoffe, z. B. Zucker, Stärke, Alkohol u. s. w., mit Schwefelsäure und Braunstein destillirt, indem dabei Ameisensäure gebildet wird, die mit den Wasser übergeht. Es will scheinen, als dürfe sie bei dieser Gelegenheit nicht zersetzt werden, wenigstens nicht mehr als bis zu einem Theil, wenn sie einen Bestandtheil der Hippursäure ausmachte.

Pelouze hält es für eine der wohlfeilsten Bereitungs-Methoden der reinen Benzoësäure, aus Pferdeharn Hippursäure darzustellen und diese kochend mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure zu behandeln.

Wie schwer es in der organischen Chemie hält zu entscheiden, aus welchen Oxyden eine solche complexe Verbindung zusammengesetzt ist, wenn man durch Producte der Metamorphose zu dem Resultat kommen muss, zeigt eine dritte sehr interessante Hypothese, die von Fehling*) aufgestellt worden ist. Er hielt es für unwahrscheinlich, dass die Blausäure in der von Pelouze aufgestellten Formel ihr Vermögen verloren habe, eine Basis zu sättigen, da dies nicht mit dem blausäurehaltigen Bittermandelöl der Fall ist. Er

*) Annal. der Pharmac. XXVIII. pag. 48.

kochte daher eine Lösung dieser Säure mit braunem Bleisuperoxyd und fand, dass dabei Benzamid und hippursaures Bleioxyd erhalten werden, welches beim Erkalten der gekochten Lösung anfangs in voluminösen Krystallen anschoss, die aber dann zusammenfielen und körnig wurden. Als hieraus die Hippursäure abgeschieden und aufs Neue mit Bleisuperoxyd gekocht wurde, konnte der ganze Gehalt an dieser Säure in Benzamid, Kohlensäure und Wasser verwandelt werden. Das Benzamid konnte nicht nur an seinen äusseren Eigenschaften erkannt werden, sondern es wurde auch durch 3 wohl übereinstimmende Verbrennungsanalysen bestimmt, die alle in völliger Übereinstimmung mit seiner Zusammensetzung $= C^{14}H^{14}N^{2}O^{2}$ ausfielen. Hieraus zog er den Schluss, dass das Bleisuperoxyd die Bestandtheile des eigentlich sauren Körpers dieser Säure in Kohlensäure und Wasser verwandle. Denn

von 1 Atom Hippursäure $= 18C + 16H + 2N + 5O$
wird 1 Atom Benzamid
abgezogen . . . . . . $= 14C + 14H + 2N + 2O$,
übrig bleibt . . $= 4C + 2H + 3O$,

nach welcher Formel die Maleïnsäure, Paramaleïnsäure, Fumarsäure und Aconitsäure zusammengesetzt sind. Wir haben hier also eine dritte Ansicht, von der mit Sicherheit nicht mehr gesagt werden kann, als dass auch sie zu der Zusammensetzung der Hippursäure passt. Aber ob das Benzamid ein Product oder ein Educt ist, wissen wir nicht. Fragen wir, was das Benzamid ist, so müssen wir diese Frage nur mit Wahrscheinlichkeiten beantworten. Es kann sein $C^{14}H^{10}O^{2} + NH^{2}$ oder $(C^{14}H^{10} + 3NH^{2}) + 2C^{14}H^{10}O^{3}$

oder ganz einfach $C^{14}H^{14}N^{2} + 2O$, d. h. das Oxyd von einem ternären Radical, von welchen Ansichten die letztere am besten zu der hier gegebenen Vorstellung von der Zusammensetzung der Hippursäure passt. Es kann das Oxyd von einem solchen Radical sein in Verbindung mit der Säure, und in Statu nascenti sich nach einer der beiden vorhergehenden Formeln umsetzen, mit einem Wort, es hat kein Ende mit den Unsicherheiten. Wir können weiter nichts thun, als alle Wahrscheinlichkeiten aufstellen, ohne eine davon zu wählen.

Betrachten wir die Benzoësäure als bereits fertig gebildet in der Hippursäure, so würde diese bestehen aus:

1 Atom Benzoësäure .	= 14C	+ 10H		+ 3O
1 Atom eines anderen Körpers	= 4C	+ 6H	+ 2N	+ 2O
1 Atom Hippursäure . .	= 18C	+ 16H	+ 2N	+ 5O,

aber dann kann man die Metamorphose nicht verstehen, welche das Bleisuperoxyd bewirkt, da sie nicht wohl in einer Reduction der Benzoësäure bestehen kann. Diese Ansicht kann also als widerlegt betrachtet werden. Endlich so kann es auch der Fall sein, dass wir uns gänzlich in der Vermuthung irren, dass die Hippursäure eine so complexe Zusammensetzung habe. Sie kann ganz einfach aus $2C^{9}H^{8}N + 5O$, oder, wie so manche andere Säuren mit 5 Atomen Sauerstoff, aus 2 At. Radical und 5 Atomen Sauerstoff bestehen. Zur Vermuthung ihrer complexen Zusammensetzung haben wir keinen anderen Grund, als ihre leichte Verwandlung in Benzoësäure, und wenn es durch Fehling's Versuche als richtig angenommen

werden kann, dass die Benzoësäure sich darin nicht fertig gebildet findet, so kann die Vermuthung, dass sie eine complexe Zusammensetzung habe, gegenwärtig ohne triftige Gründe sein und ganz bei Seite gesetzt werden, bis sie gültig bewiesen werden kann. Dass die Hippursäure, auf verschiedene Weise metamorphosirt, ungleiche neue Producte liefert, ist etwas, was fast bei allen organischen Oxyden stattfindet.

Fehling und Erdmann*) haben gezeigt, dass die Hippursäure bei der von Liebig zu ihrer Reinigung vorgeschriebenen Behandlung mit Salzsäure und Chlorkalk, die nach Dumas (Jahresbericht 1836 S. 462) eine theilweise Zerstörung der Säure veranlassen soll, nicht zersetzt wird. Erdmann hat auch gezeigt, was schon Dumas anführte, dass man aus dem Pferdeharn nach der von Fourcroy angegebenen Methode oft nur Benzoësäure erhalte. Liebig hat dieselbe Erfahrung gemacht und glaubt, dass es von einer für die Verdunstung angewandten zu grossen Hitze herrühre, so dass die Masse gekocht habe. Erdmann fand dagegen, dass der Pferdeharn bei gleicher vorsichtiger Behandlung zuweilen Benzoësäure giebt und dann nicht die geringste Menge von Hippursäure, dass man aber, wenn diese darin vorkommt, was gewöhnlicher der Fall ist, keine Benzoësäure daraus erhalte.

Harnzucker.

Wiewohl es als hinreichend entschieden betrachtet werden kann, dass Harnzucker und Traubenzucker identisch sind, so ist dies doch durch zwei Analysen von Neuem bestätigt worden. Die

*) Journ. für pract. Chemie XIII. p. 422.

eine ist von **Peligot** *) und die andere von **Erdmann** **). Ich halte es für überflüssig, die Zahlenresultate anzuführen.

Runge ***) hat folgende leichte Reaction auf Zucker im Harn angegeben. Man bestreicht mit dem verdächtigen Harn eine Porzellanschale und trocknet ihn dann über einem Gefäss mit kochendem Wasser. Nun tropft man auf die heisse Schale einen Tropfen verdünnter Schwefelsäure (1 Th. Schwefelsäure mit 6 oder 8 Th. Wasser). War der Harn zuckerhaltig, so wird der Fleck in der Wärme bald schwarz, war er es nicht, so wird der Fleck nur orangefarben. Diese Reaction ist so empfindlich, dass 1 Th. Zucker in 1000 Th. gesunden Harns aufgelöst, die Schwärzung veranlasst, und dass von 1 Th. Zucker auf 2000 Th. Harn die Reaction noch deutlich ist.

Cystin.

Das Cystin, **Wollaston's** Cystic oxyde, von dem wir eine Analyse von **Prout** besitzen, welche die Formel $C^6 H^{12} N^2 O^8$ gegeben hat, ist von **Baudrimont** untersucht worden; derselbe hat darin 25 Procent Schwefel gefunden und berechnet hieraus die Formel zu $C^6 H^{12} N^2 S^2 O^4$. Dies veranlasste eine neue Analyse angestellt von **Thaulow** ****) in **Liebig's** Laboratorium, welche **Baudrimont's** Formel vollkommen bestätigt. **Thaulow** fand:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	30,01	6	30,31
Wasserstoff . .	5,10	12	4,94

*) Ann. de Ch. et de Phys. LXVI. pag. 140.

**) Journ. für pract. Chemie XIII. p. 113.

***) Poggendorff's Annal. XXXIII. pag. 431.

****) Annal. der Pharmac. XXVII. pag. 197.

	Gefunden	Atome	Berechnet
Stickstoff . . .	11,60	2	11,70
Schwefel . . .	25,51	2	26,58
Sauerstoff . . .	28,38	4	26,47.

Atomgewicht = 1512,76. Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff stimmen hier ganz mit Prout's Resultat überein.

In Betreff der Frage, als was der Schwefel darin enthalten sei, so hält es Thaulow nicht für unwahrscheinlich, dass dies in Gestalt von Schwefelkohlenstoff sei, weil das Cystin bei der Behandlung mit Kalihydrat ein gasförmiges Product entwickelt, was Schwefelkohlenstoff zu sein scheint. Dieser letztere Umstand lässt die Constitution des Cystins nicht beurtheilen, und der Hypothese mangelt bis jetzt alle Analogie mit irgend einer bekannten Verbindung. Wahrscheinlicher ist es, dass das Cystin, welches die Eigenschaften einer sehr schwachen Säure besitzt, mit der Proteïn - Schwefelsäure analog ist; aber es enthält so viel Schwefel, dass nicht der ganze Schwefelgehalt darin als Schwefelsäure enthalten sein kann, und eine entsprechende saure Verbindung der schwefligen Säure ist bis jetzt unbekannt, wiewohl sonst Sulfobenzid, Sulfonaphtalin und Sulfonaphtalid (Jahresbericht 1839 S. 469) eine analoge, aber noch nicht ausgemittelte Zusammensetzungsart darbieten, von denen es jedoch wahrscheinlich ist, dass sie aus einem Oxysulfuret des Radicals bestehen. So lange die Sättigungscapacität des Cystins nicht bestimmt und nicht ausgemittelt ist, ob das krystallisirte Cystin nicht 1 Atom Wasser, in Gestalt einer Basis, enthält,

kann keine Vermuthung über seine Natur und Zusammensetzung aufgestellt werden.

Xanthin. Jackson *) glaubt in dem Harn einer Person, die nach einer Verletzung im Rücken Diabetes bekommen hatte, Marcet's Xanthic oxide aufgelöst gefunden zu haben. Der Harn setzte beim Erkalten einen grauen, in warmen Wasser löslichen, Lackmus röthenden Körper ab, der sich in Salpetersäure löste und daraus durch kohlensaures Alkali gefällt wurde, und welchen er für Xanthic oxide hielt. Diese Kennzeichen sind jedoch gänzlich unzureichend um zu bestimmen, was der Körper gewesen ist. Eine Löslichkeit des Xanthins im Wasser findet man nicht angegeben.

Harnsteine. Taylor **) hat die Sammlung von Harnsteinen im Bartholomew's Hospital untersucht, wobei unter 129 Steinen 2 aus Cystin bestehende gefunden wurden, die beide sehr gross waren; der grösste wog 720 Gran. 8 davon bestanden aus harnsaurem Ammoniak, dem jedoch kleine Quantitäten von phosphorsaurer und kohlensaurer Kalkerde innig eingemischt waren; Taylor erinnert an die Unrichtigkeit von Brande's Behauptung, dass dieses Salz niemals in Concretionen dieser Art vorkomme. Als eine leichte Prüfung gibt er an, dass man einige Bruchstücke von einem solchen Stein mit Wasser kocht, worauf das harnsaure Ammoniak auf diesem während des Erkaltens anschiesst. Auch decrepitiren diese Steine vor dem Löthrohr, ein Umstand, der jedoch nicht dem reinen harnsauren Ammoniak angehört. In

*) Archiv der Pharmac. XI. pag. 182.

**) L. and E. Phil. Mag. XII. pag. 337 und 412.

einigen Steinen, worin sich dünne purpurfarbene Schichten zeigten, glaubt Taylor purpursaures Ammoniak gefunden zu haben. Da er dies aber nur aus der Farbe schloss, so kann er es leicht mit dem rothen, in Alkohol löslichen Farbstoff verwechselt haben, welcher in der Gicht und in Fiebern die abgesetzte Harnsäure schön roth färbt.

Pfeffer*) giebt an, dass er aus einem, aus phosphorsaurer Ammoniak-Talkerde bestehenden Stein mit kochendem Alkohol 4 Procent eines in Äther leichtlöslichen, aber schwer verseifbaren Fetts ausgezogen habe.

Lassaigne**) fand einen Harnstein von einer Kuh bestehend aus 75,1 Proc. kohlensaurer Kalkerde, 3 Proc. kohlensaurer Talkerde, 20,2 Proc. Blasenschleim und 1,5 Proc. phosphorsaurer Kalkerde. Dies veranlasste ihn zu einer Untersuchung, in wie weit dieses Erdsalz in einem Harn, der alkalisch ist, aufgelöst sein kann. Um sich zu überzeugen, dass der Harn dieses Erdsalz aufgelöst enthalte, verdunstete er 50 Grammen Harn bis zur Trockne, und glühte den Rückstand, zog aus der erkalteten Masse die in Wasser löslichen Salze aus, und aus der Kohle mit Salzsäure die übrig gebliebenen Erden. Aus dieser Lösung fällte kaustiches Ammoniak den phosphorsauren Kalk, der, bei + 120° getrocknet, 0,015 Grammen wog. Dieser Versuch beweist nicht, was er beweisen sollte. Der Harn enthält phosphorsaures Alkali und kohlensaure Kalkerde, die beim Glühen mit Kohle, wobei der Kalk kaustisch

*) Buchner's Repert. Z. R. XII. pag. 402.

**) Journ. de Chim. med. 2 Ser. IV. pag. 49.

wird, die Bildung von phosphorsaurer Kalkerde veranlassen müssen. Inzwischen ist die phosphorsaure Kalkerde bis zu einem gewissen Grade in Auflösungen sowohl von kohlensaurem als auch von kaustischem Kali und Natron löslich, so dass ein geringer Gehalt davon in dem Kuhharn sich auf diese Weise erklären lässt.

Knochen. Ungleicher Gehalt derselben an Knorpel.

Bekanntlich enthält der Zahnknochen 5 Procent Knochenknorpel weniger, als die übrigen Knochen, wobei die Natur den Zweck gehabt zu haben scheint, den Zahnknochen eine viel grössere Härte zu geben, als die übrigen Knochen bedürfen. Man wird dabei ungezwungen auf die Frage geführt, ob nicht vielleicht ein ähnliches Verhältniss zwischen den übrigen Knochen stattfinden werde, nach dem ungleichen Bedürfniss von Stärke und Widerstand, die zur Erfüllung der Zwecke, für welche sie bestimmt sind, erfordert werden? So z. B. hat John Davy angegeben, dass er bei Erwachsenen von den unorganischen Bestandtheilen in den Knochen der Hirnschale eine grössere Menge gefunden habe, als in den Knochen, welche dem übrigen Körper angehören. Diese Frage hat Rees*) durch eine Reihe von Versuchen zu beantworten gesucht. Er wandte Knochen von ein und derselben erwachsenen Person an, und führt davon an, dass sie in jeder Hinsicht vollkommen gleich präparirt worden, vollkommen trocken und ganz frei von Fett, Knorpel und Knochenhäuten gewesen seien. Die Knochen wurden gewogen, gebrannt, bis alle Kohle darin verbrannt war, der Rückstand mit kohlensaurem Ammoniak übergos-

*) Medico-Chirurgical Transactions. Vol. XXI.

sen, eingetrocknet und wieder gelinde geglüht. Durch diese letztere Behandlung wurde bezweckt, die durch das Brennen verloren gegangene Kohlensäure wieder herzustellen. Folgendes ist das relative Verhältniss von organischen und unorganischen Bestandtheilen in verschiedenen Knochen:

	Erdsalze.	Organische Bestandtheile.
Femur	62,49	37,51
Tibia	60,01	39,99
Fibula	60,02	39,98
Humerus	63,02	36,98
Ulna	60,50	39,50
Radius	60,51	39,49
Os temporum	63,50	36,50
Vertebra	57,42	42,58
Costa	57,49	42,51
Clavicula	57,52	42,48
Os ilium	58,79	41,21
Scapula	54,51	45,49
Sternum	56,00	44,00
Os metatarsi der grossen Zehe	56,53	43,47.

Von allen diesen Knochen wurde nur der feste Theil, mit völliger Vermeidung der zelligen Theile, angewandt. Hieraus scheint also zu folgen, dass die cylindrischen Knochen in den Extremitäten mehr Knochenerde enthalten, als die übrigen Knochen des Rumpfs, dass Humerus und Femur mehr davon enthalten, als die beiden Knochenröhren am Vorderarme und dem Schienbeine, und es ist bemerkenswerth, dass der Gehalt bei beiden Vorderarmknochen, gleichwie bei der Tibia und Fibula, absolut derselbe ist.

	Erdsalze.	Organische Bestandtheile.
Zelliges Knochengewebe im Caput femoris	60,81	39,19
Zelliges Knochengewebe in einer Rippe	53,12	46,88
Fester Knochen ders. Rippe	57,77	42,23.

Knochen eines vollkommen reifen, todtgebornen Kindes:

	Erdsalze.	Organische Bestandtheile.
Femur	57,51	42,49
Tibia	56,52	43,48
Fibula	56,00	44,00
Humerus	58,08	41,92
Radius	56,50	43,50
Ulna	57,49	42,51
Clavicula	56,75	43,25
Ilium	58,50	41,50
Scapula	56,60	43,40
Costa	53,75	46,25
Os temperum . .	55,90	44,10.

Diese Versuche weisen aus, dass die Unterschiede auch hier stattfinden und auf dasselbe hinausgehen, aber sie sind viel geringer.

Ausserdem fand Rees, dass die Knochen des Rumpfes von Neugebornen und Erwachsenen ganz gleiche Zusammensetzung haben, wie folgende Vergleichung ihrer unorganischen Bestandtheile zeigt.

	Neugeborne.	Erwachsene.
Costa	57,35	57,49
Os ilium . .	58,50	58,79
Scapula . . .	56,50	54,59
Clavicula . .	56,75	57,52.

Die Scapula macht hierbei eine besondere Ausnahme darin, dass sie von Neugeborenen 2 Procent Erdsalze mehr enthält, als von Erwachsenen.

Bei diesen Untersuchungen fällt es sogleich in die Augen, dass die Richtigkeit des Resultats ganz und gar auf der Vollständigkeit des Trocknens beruht, weil zurückbleibendes Wasser organische Bestandtheile darin repräsentirt. Rees hat zwar gesagt, dass die Knochen vollkommen trocken angewandt worden seien, aber wie dieses Trocknen bewirkt wurde, ist nicht angeführt. Es ist jedoch ein Hauptpunkt, der nicht vergessen werden durfte, so wie auch keineswegs darauf Vertrauen zu setzen ist, dass kohlensaures Ammoniak alle verloren gegangene Kohlensäure wieder ersetze, wenn die gebrannte Masse nicht zu einem unfühlbaren Pulver gerieben worden war. Auch ich habe Knochen, sowohl vom Ochsen, als auch vom Menschen, analysirt und in beiden gleiche Mengen organischer Bestandtheile gefunden, aber weit weniger als Rees; ich fand 33 Procent, und der Verlust von Kohlensäure beim Brennen wurde durch eine Analyse des Rückstandes restituirt. Um dieser im Übrigen verdienstvollen Arbeit alle die Sicherheit für die Beurtheilung, welche sie besitzen muss, zu geben, ist es also nöthig, dass sie wiederholt werde, dass alle Knochen in Pulverform in einem Strom von wasserfreier Luft z. B. bei $+130^0$ getrocknet werden, bis sie nichts mehr an Gewicht verlieren, und dass die durch das Brennen verloren gegangene Kohlensäure nach dem Gehalt an freier Kalkerde bestimmt werde, indem man sie nach dem Brennen in Salzsäure auflöst, die Lösung mit

Ammoniak fällt, die in der Lösung zurückgebliebene Kalkerde mit oxalsaurem Ammoniak ausfällt und diese oxalsaure Kalkerde in kohlensaure verwandelt.

Samenflüssigkeit.

Als eine zuverlässige Methode, zu entdecken, ob Flecken in Leinen von Samenflüssigkeit herrühren oder nicht, ein Umstand, der zuweilen in gerichtlichen Fällen von Wichtigkeit ist, hat Orfila *) angegeben, dass man den Fleck ausschneiden, mit ein wenig Wasser in einer Retorte übergiessen, und damit ein Paar Stunden lang im Wasserbade erhitzen soll. Das Wasser, was dabei in die Vorlage übergeht, hat den characteristischen Geruch des Samens in einem sehr ausgezeichneten Grade, wiewohl es im Übrigen mit den gewöhnlichen Reagentien keine chemische Reactionen zeigt. Das Alter des Individuums macht keinen Unterschied. Orfila hat mit dieser Flüssigkeit von Personen von 21 bis 70 Jahren Versuche angestellt, und das Resultat ist dasselbe, ob man frischen Samen, kürzlich getrockneten oder einen schon 1 Jahr alten Fleck anwendet.

Milch.

Franz Simon **) hat eine ausführliche Untersuchung über die Zusammensetzung der Frauenmilch angestellt und sie mit der der Kuhmilch und Hundemilch verglichen. Die Frauenmilch wurde von 3 Individuen analysirt, von denen eins die Milch, vom Anfang August 1837 bis zur Mitte

*) Journ. de Ch. Med. 2 Ser. pag. 545.

**) Die Frauenmilch, nach ihrem chemischen und physischen Verhalten dargestellt von J. F. Simon, Dr. der Philosophie. Berlin 1838.

des Januars 1838, zu 15 Analysen lieferte, von denen folgende die Mittelzahlen sind, in welche nicht die Analyse der ersten, nach der Geburt gesammelten Milch mit einbegriffen ist.

	Medium.	Maximum.	Minimum.	Colostrum.	Kuhmilch.	Hundemilch.
Specif. Gewicht	1,0323	1,0345	1,0300	1,032	1,03425	
Wassergehalt . .	88,67	91,4	87,32	82,80	85,90	66,97
Rückstand . . .	11,24	12,68	8,60	17,20	14,10	33,03
Casein (Käse) .	3,40	4,62	1,96	4,00	7,00	16,00
Butter	2,53	5,40	0,80	5,00	3,93	19,75
Milchzucker . . .	4,25	6,24	3,92	7,00	2,87	2,95
Asche	0,236	0,287	0,1[illegible]	0,316	0,619	1,492.

Die Asche der Frauenmilch enthielt nach einer Mittelzahl 0,08 in Wasser löslicher und 0,13 in Wasser unlöslicher Stoffe.

Die Bestandtheile der Frauenmilch scheinen nach ungleicher Beschaffenheit und Menge der genossenen Nahrung, sowohl in Rücksicht auf die Quantität des Rückstandes als auch auf die relativen Quantitäten der darin enthaltenen Stoffe, zu variiren, so dass z. B. bei wenig Käse viel Butter und so umgekehrt vorkam, ohne deutliche Regel; aber im allgemeinen entsprach ein geringer Käsegehalt einem grösseren Gehalt an Milchzucker. Am meisten von allen variirte der Buttergehalt.

Die Frauenmilch ist bestimmt alkalisch. Die Kuhmilch zuweilen alkalisch, zuweilen neutral, zuweilen Lackmuspapier röthend, was immer einige Stunden nach dem Melken stattfindet.

Das Caseïn der Frauenmilch zeigt Verschiedenheiten von dem der Kuhmilch. Mit Alkohol gefällt, ist es, auch nach völligem Austrocknen, leicht wieder in Wasser löslich. Das der Kuhmilch dagegen löst sich noch feucht wieder auf,

aber nach völligem Austrocknen muss es lange in Wasser eingeweicht werden, um sich aufzulösen, und es wird dann doch nicht in grosser Menge aufgelöst. Das Caseïn der Frauenmilch wird durch Lab unvollkommen coagulirt, was jedoch von dem freien Alkali herrührt, nach dessen Sättigung die Coagulirung geschieht, aber das Coagulirte sammelt sich nicht und wird nicht consistent, wie von Kuhmilch. Das Caseïn der Hundemilch verhält sich hierin wie das der Kuhmilch.

Die innere Haut des Magens von einem gleich nach der Geburt verstorbenen Kinde coagulirte in der Wärme die Frauenmilch kräftiger als Lab von einem Kalbsmagen, aber sie war ohne alle Wirkung auf Kuhmilch. Das Lab von einem Kalbsmagen coagulirte dagegen Kuhmilch schneller als Frauenmilch.

Die Butter der Frauenmilch ist talgartiger, als die der Kuhmilch, und scheint sehr wenig oder kein Butyrin zu enthalten. Ihr Schmelzpunkt ist $+36^{0},25$. Die Butter der Hundemilch gleicht viel mehr der aus Kuhmilch.

Simon bemerkt, dass die Butter der einzige Bestandtheil der Milch sei, welcher darin nicht aufgelöst, sondern aufgeschlämmt vorkomme. Sie bildet die sogenannten Milchkügelchen, welche, unter dem Mikroscop betrachtet, nach Raspail's Untersuchung von einer albuminösen Haut umgeben sein sollen. Simon hat sie unter dem Mikroscop betrachtet und Raspail's Vermuthung bestätigt. Viele von diesen Kügelchen sind geborsten, und die Butter dann ausgeflossen, so dass man unter dem Mikroscop die zusammengezogene Haut für sich schwimmend unterscheiden kann.

Der erste Eindruck, welchen diese Angabe macht, ist, dass sie wenig wahrscheinlich ist; aber wenn Ascherson's*) Angabe zuverlässig ist, dass jedes Fettpartikelchen sich in dem Augenblick, wo es in eine albuminöse Flüssigkeit gelangt, mit einer dünnen Haut von coagulirtem Albumin umgiebt, so kann man eine Ursache dieses Phänomens einsehen, und dadurch einen Begriff von der Natur einer Emulsion bekommen, in welcher das Fett weder aufgelöst ist, noch sich zu einer einzigen Masse ansammelt, wenn es sich allmälig an die Oberfläche begiebt, und weshalb man nur mit albuminösen Körpern die Vertheilung des Fetts in emulsive Form bewirken kann.

Der Milchzucker der Frauenmilch gleicht in Betreff seiner physischen Eigenschaften vollkommen dem aus Kuhmilch, und er hat dieselbe Krystallform. Inzwischen führt Simon an, dass er bestimmt einen süsseren Geschmack habe, dass er weniger schmelzbar sei und, bei Beobachtung gleicher Umstände, weniger Schleimsäure mit Salpetersäure liefere. Die Einzelheiten der Versuche, aus denen ein so merkwürdiges Resultat abgeleitet worden ist, sind nicht angeführt worden. Aus Hundemilch konnte Simon keinen Milchzucker abscheiden.

Die extractartigen Stoffe der Frauenmilch scheinen dieselben zu sein, wie die in der Kuhmilch, aber in geringerer Menge.

Simon schlägt eine Milchprobe vor, die vielleicht Anwendung finden kann, und welche sich

---

*) L'Institut Nr. 255. p. 372.

auf die Eigenschaft der Eichengerbsäure gründet, das Caseïn so vollkommen zu coaguliren, dass die Flüssigkeit klar wird. Wendet man Gay-Lussac's Methode an, und macht die Prüfung auf nassem Wege auf die Weise, dass man in ein Maasgefäss ein bestimmtes Volum Milch giesst, und in dieselbe aus einer graduirten Röhre eine Lösung von Eichengerbsäure in schwachem Spiritus tropft, von der man schon weiss, wie viel davon zur Ausfällung einer gewöhnlichen unverdünnten Kuhmilch erforderlich ist, so kann man nach dem, was zur genauen Ausfällung der Probe weniger davon verbraucht wird, leicht berechnen, mit wie viel die Milch verdünnt worden war, wiewohl die Probe kein so scharfes Resultat giebt, dass sich eine sehr unbedeutende Verdünnung mit Gewissheit danach bestimmen lässt.

Boussingault*) hat mit der Kuhmilch Analysen angestellt, um den Einfluss, welchen die Beschaffenheit des Futters auf die Concentration und auf die relative Quantität der Bestandtheile der Milch ausübt, auszumitteln. Aus diesen Versuchen geht hervor, dass sich beide mit sehr unbedeutenden Variationen erhalten, so lange das, was man der Kuh als Futter giebt, auf eine bestimmte Zeit gleich viel nährende Stoffe enthält, und dass man keinen Unterschied bemerkt, ob das Futter Heu, Klee, Rüben, Kohlrüben, Kartoffeln u. s. w. ist, wenn nur von jedem die Quantitäten angewandt werden, welche nach seinen Versuchen (Jahresb. 1838 S. 272) einander in ihrer ernährenden Kraft völlig entsprechen. Fol-

*) Comptes Rendus, 2 Sem. 1838. pag. 1019.

gende sind die Resultate seiner Analysen der Milch von ein und derselben Kuh, während ihr Futter von Zeit zu Zeit gewechselt wurde.

	Colostrum.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
Käse	15,1	3,0	3,1	3,0	3,0	3,4	3,4	3,3	3,4
Butter	2,6	3,5	5,6	4,5	4,2	4,0	4,0	3,5	3,6
Milchzucker	3,6	4,5	4,2	4,7	5,0	5,3	5,9	5,5	6,0
Salze	0,3	0,2	0,3	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Wasser . . .	78,4	88,8	86,9	87,7	87,6	87,1	86,5	87,5	86,8.

Ich habe bereits bei den Proteïn-Verbindungen Mulder's Versuche über die Zusammensetzung des Käses erwähnt. Der mit Essigsäure aus der Milch gefällte Käse enthält Phosphorsäure, nicht Essigsäure, welche aus der Zersetzung der mit dem Käse verbundenen phosphorsauren Kalkerde herrührt.

Der Käse, welcher sich aus der Buttermilch beim gelinden Erwärmen absetzt, scheint eine Verbindung mit einem nicht stickstoffhaltigen Körper zu enthalten, der vielleicht Milchsäure ist, weil sie weniger Stickstoff enthält, als reines Caseïn. Er enthält Phosphorsäure, aber nur $\frac{1}{1000}$ seines Gewichts Schwefel.

Gährung des Milchzuckers.

Die Beobachtung von Hess, dass Milch in Weingährung versetzt werden kann, ist von Cagnard de la Tour*) bestätigt worden. Derselbe brachte auch den Milchzucker in seiner Lösung in Wasser zum Gähren, wozu aber gute und 5 Mal mehr Hefe nöthig ist, als für Zucker, d. h. ungefähr eben so viel an Gewicht als Milchzucker, und eine Temperatur von + 30°. Mit weniger Hefe geräth der Milchzucker wohl in Gährung,

*) L'Institut, Nr. 237. pag. 224

aber diese findet dann langsamer und unvollstän-
diger statt.

Essbare Schwalbennester.

Mulder*) hat die essbaren Schwalbennest
von Java untersucht. Ausser 90,26 Procent ein
gelatinösen Stoffs, den er *Neorsin* nennt, enthi
ten sie 0,53 eines in Wasser löslichen Kalksal
mit organischer Säure, 0,22 eines festen weisse
Fetts, 3,47 Kochsalz mit einer Spur von Chlo
magnesium, 0,77 schwefelsauren Natrons und 4,7
phosphorsaurer Kalkerde mit einer Spur von Tal
erde, kohlensaurer Kalkerde und kohlensaure
Natron. Das Neorsin wurde durch Verbrenn
analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	54,81	55,05	11	55,17
Wasserstoff . .	7,02	7,10	17	6,96
Stickstoff . . .	11,64	11,66	2	11,62
Sauerstoff . . .	26,53	26,19	4	26,52

Cantharidin.

Regnault**) hat das Cantharidin analysirt
Es enthält keinen Stickstoff und besteht aus:

	Gefunden			Atome	Berechnet
	1.	2.	3.		
Kohlenstoff .	61,24	61,85	61,55	5	61,68
Wasserstoff .	6,23	6,22	6,19	6	6,04
Sauerstoff . .	32,53	31,93	32,26	2	32,28

Schmetterlings-Excremente.

Lassaigne***) hat den excrementartigen Stoff
untersucht, welcher dem Weibchen des eben ausge-
brüteten Seidenwurm-Schmetterlings eine Weile vor
Anfang des Eierlegens abgeht. Er ist dem Schlan-
genkoth darin ähnlich, dass er flüssig hervor kömmt,
dann aber zu einer graurothen Masse erstarrt, die sich

*) Nat. en Scheik. Archief. 1838. pag. 172.

**) Annal. de Ch. et de Phys. LXVIII. p. 159.

***) Journ. de Ch. Med. 2 Ser. IV. pag. 554.

leicht zu Pulver reiben lässt. Sie besteht aus 0,75 Harnsäure und 0,25 eines extractartigen, in Wasser löslichen, rothgelben Stoffs. Wasser löst in der Kälte wenig von der Masse auf. Kaustisches Alkali löst sie vollkommen, und Säuren fällen aus dieser Lösung Harnsäure.

Leim.

Mulder *) hat seine Untersuchung über die Zusammensetzung des Leims wieder aufgenommen; durch Verbindung desselben mit Eichengerbsäure konnte er sein Atomgewicht bestimmen, welches anders ausgefallen ist, als das nach der, im letzten Jahresberichte S. 640 angeführten Formel.

Die neue Zusammensetzungsformel, welche aus diesen Versuchen hervorgegangen, ist:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	50,048	13	50,37
Wasserstoff . .	6,477	20	6,33
Stickstoff . . .	18,350	4	17,95
Sauerstoff . . .	25,125	5	25,35.

Atomgewicht = 1972,54. 100 Theile Leim, getrocknet bei + 130°, in Wasser aufgelöst und in kleinen Portionen einer Lösung von reiner und farbloser Eichengerbsäure, die in Überschuss vorhanden ist, zugemischt, hatten bei 3 Versuchen 134,135 und 135,6 davon aufgenommen. Diese Verbindung durch Verbrennung analysirt gab:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	52,34	31	52,24
Wasserstoff . .	3,83	34	4,68
Stickstoff . . .	7,84	4	7,80
Sauerstoff . . .	34,99	16	35,28.

*) Bullet. des Sc. Phys. et Nat. en Neerlande. I. pag. 23.

Sie besteht aus:

1 Atom Leim	. . . . . =	$13C+20H+4N+5O$
1 Atom Eichengerbsäure	=	$18C+10H+9O$
2 Atomen Wasser	. . =	$4H+2O$
1 Atom eichengerbsaurer Leim	. . . . =	$31C+34H+4N+16O$

Wird umgekehrt die Eichengerbsäure in ei[ne] Lösung von Leim getropft, und diese nicht völli[g] ausgefällt, so wird die von Davy beschrieben[e] Verbindung erhalten, welche auf 100 Th. Lei[m] 85,2 Th. Eichengerbsäure enthält. Sie gab be[i] der Analyse:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	51,93	75	51,91
Wasserstoff . .	5,06	88	4,97
Stickstoff . . .	9,63	12	9,62
Sauerstoff . . .	33,38	37	33,50,

und dies giebt:

3 Atome Leim	. . . . =	$39C+60H+12N+15O$
2 Atome Eichengerbsäure	=	$36C+20H+18O$
4 Atome Wasser	. . . =	$8H+4O$
1 Atom der Verbindung	=	$75C+88H+12N+37O$

Wird ein bestimmtes Gewicht Leim mit Bleioxyd vermischt, damit bis zur Trockne eingekocht und der Rückstand am Ende bei + 120° getrocknet, so verliert er nichts an Gewicht, woraus zu folgen scheint, dass der Leim kein chemisch gebundenes Wasser enthält.

Chondrin. Durch eine neue Analyse des Chondrins hat Mulder*) sich überzeugt, dass dieses auf 20 Atome Chondrin 1 Atom Schwefel enthält. Folgendes ist das Resultat der Analyse:

*) Nat. en Scheik. Archief. 1838. p. 163.

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . . .	49,96	320	49,93
Wasserstoff . .	6,63	520	6,61
Stickstoff . . .	14,44	80	14,47
Sauerstoff . . .	28,59	140	28,58
Schwefel . . .	0,38	1	0,41.

Das Organische im Chondrin ist also = $C^{16} H^{26} N^4 O^7$, wie bereits im vorigen Jahresberichte angeführt wurde. Phosphor wurde nicht darin gefunden, und im Leim weder Schwefel noch Phosphor. Das Chondrin verbindet sich zwar mit Eichengerbsäure, aber es scheidet sich damit nicht so aus der Flüssigkeit ab, dass der Niederschlag auf dem Filtrum zurückbliebe, sondern er geht beständig mit durch.

Leimzucker.

Der Leimzucker *) wird nebst Leucin aus Leim gebildet (aus den proteïnhaltigen Körpern wird nur Leucin erhalten), durch Behandlung sowohl mit kaustischem Alkali als auch mit Schwefelsäure. Braconnot's Darstellungs-Methode des Leimzuckers ist bekannt. Sie geschieht sehr langsam. Mulder bereitet den Leimzucker auf die Weise, dass er den Leim mit Kalihydrat kocht, so lange sich noch Ammoniak entwickelt, dann das Kali genau mit Schwefelsäure sättigt, zur Trockne verdunstet und den trocknen Rückstand mit Alkohol behandelt, der das schwefelsaure Kali ungelöst zurücklässt. Der Alkohol wird grösstentheils wieder abdestillirt, dann die rückständige Lösung im Wasserbade eingetrocknet, und die pulverisirte Masse mit kleinen Portionen Alkohol von 0,828 specif. Gewicht behandelt, in welchem sich

*) Nat. en Scheik. Archief. 1838. p. 146.

das Leucin in grösserem Verhältniss auflöst, als der Leimzucker. Nachdem sie auf diese Weise grösstentheils getrennt worden sind, wird der Leimzucker in Alkohol aufgelöst, und durch Krystallisation bei freiwilliger Verdunstung gereinigt.

Mulder gibt an, dass man auf diese Weise mehr Leimzucker als Leucin erhalte. Auch aus Fleisch erhält man auf gleiche Weise mit Kalihydrat Leimzucker und Leucin. Der erstere wird dann aus dem in dem Fleisch enthaltenen leimbildenden Zellgewebe erzeugt.

Aus Leim mit Schwefelsäure, die gleich nach der Verwandlung mit kohlensaurer Kalkerde gesättigt und verdunstet wird, erhält man nach der Verdunstung der Masse bis zur Trockne und Ausziehen des Rückstandes mit Alkohol fast nur Leucin. Braconnot, welcher den eingekochten Syrup zur freiwilligen Krystallisirung einen ganzen Monat stehen liess, giebt an, dass er dabei mehr Leimzucker als Leucin erhalten habe.

In Betreff der Eigenschaften des Leimzuckers gibt Mulder an, dass er aus einer Lösung in starkem Alkohol beim freiwilligen Verdunsten in ziemlich grossen Prismen, und aus einer Lösung in schwächerem Alkohol in Rhomben anschiesse. Er ist farblos, geruchlos, und schmeckt sehr süss. Er verliert bei $+ 110^0$ noch kein Wasser, fängt bei $+ 178^0$ an zu schmelzen und zersetzt zu werden, giebt bei der trocknen Destillation ammoniakalische Producte, während eine voluminöse Kohle zurückbleibt die ohne Rückstand verbrennt. Er lösst sich bei $+ 17,05$ in 4,4 Th. Wassers und in 930 Th. Alkohols von 0,828 specif. Gewicht.

Von einem schwächeren Alkohol wird er in grösserer Menge aufgelöst. In Äther ist er unlöslich. In der Luft verändert er sich nicht. Mit feingeriebenem Bleioxyd vermischt und bei + 100° eingetrocknet, verliert er 12,5 Procent chemisch gebundenen Wassers. Er löst sich in concentrirter Schwefelsäure, ohne dass diese sich davon färbt, aber die Lösung schwärzt sich, wenn man sie erhitzt. Salpetersäure und Salzsäure lösen ihn bei gewöhnlicher Lufttemperatur auf, ohne ihn zu verändern. Auf Lackmus reagirt er weder sauer noch alkalisch. Er wird nicht durch Metallsalze gefällt, selbst nicht durch Bleiessig, auch nicht durch Galläpfelinfusion. Er absorbirt kein Ammoniakgas. Bei der Analyse durch Verbrennung zeigten sich einige Schwierigkeiten, die sich jedoch durch Anwendung eines längeren Verbrennungsrohrs heben liessen. Der krystallisirte Leimzucker wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden			Atome	Berechnet
	1.	2.	3.		
Kohlenstoff	34,27	34,06	34,19	8	34,39
Wasserstoff.	6,51	6,49	6,48	18	6,32
Stickstoff .	19,84	19,84	19,84	4	19,92
Sauerstoff .	39,38	39,61	39,49	7	39,37.

Atomgewicht = 1777,884. Aber dieser Zukker enthielt 12,5 Procent Wasser, dessen Sauerstoff sich zu dem des Ganzen verhält, wie 2 : 7, und entspricht dem Gewicht von 2 Atomen Wasser auf 1 Atom des analysirten Leimzuckers.

Um das Verhalten genauer zu prüfen, kochte Mulder eine Lösung von Leimzucker mit Bleioxyd; dabei bildete sich eine in der Flüssigkeit lösliche Verbindung und eine darin unlösliche

pulverförmige, vermischt mit dem überflüssigen Bleioxyd. Die kochendheiss filtrirte Lösung setzte beim Erkalten das Leimzucker-Bleioxyd in prismatischen Krystallen ab. Diese Krystalle enthalten chemisch gebundenes Wasser, welches sie unter Fatiscirung im luftleeren Raum verlieren.

Das in einem Bad von Chlorcalcium getrocknete Salz wurde analysirt. Es enthielt 64,93 Procent Bleioxyd. Eine andere Portion von diesem Salz wurde mit Kupferoxyd verbrannt, und gab 2,06 Procent Wasserstoff. Dies stimmt mit dem Verhältniss überein, nach welchem der Leimzucker, wenn er sich mit Bleioxyd verbindet, 2 Atome Wasser abgiebt und dafür 2 Atome Bleioxyd aufnimmt, in welchem Fall die Bleioxyd-Verbindung nach der Rechnung 64,24 Procent Bleioxyd und 2,01 Procent Wasserstoff enthält. Der wasserfreie Leimzucker besteht dann aus:

	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	8	39,39
Wasserstoff . .	14	5,62
Stickstoff . . .	4	22,80
Sauerstoff . . .	5	32,19.

Atomgewicht = 1552,925. Hieraus folgt, dass der berechnete Wassergehalt des krystallisirten Leimzuckers = 12,675 Procent und die Formel $= 2\dot{H} + C^8 H^{14} N^4 O^5$ wird, worin die 2 Atome Wasser durch Basen ersetzt werden können.

Wird der Leimzucker in der Wärme in Salpetersäure aufgelöst, so verbindet er sich mit der Säure und schiesst beim Erkalten in schönen, regelmässigen, rhomboidischen, durchscheinenden Krystallen an. Wenn die Lösung bis zu einem gewissen Grade concentrirt worden ist, so kry-

stallisirt sie bisweilen nicht eher, als bis man sie umschüttelt, wobei sie dann zu einer Masse von nadelförmigen Krystallen erstarrt. Diese Krystalle bestehen aus 1 Atom wasserhaltigem Leimzucker und 2 Atomen wasserhaltiger Salpetersäure $= C^8 H^{14} N^4 O^5 + 2\ddot{N} + 4\dot{H}$. Atomgewicht 3356,91.

Mulder untersuchte die Sättigungscapacität dieser Säure auf die Weise, dass er ein bestimmtes Gewicht davon mit Barytwasser sättigte, den Überschuss von Baryt mit Kohlensäuregas ausfällte, die Lösung verdunstete, so dass der kohlensaure Baryt, welcher in überflüssiger Kohlensäure gelöst sein konnte, niederfiel, den übrigen Baryt aus der Lösung mit Schwefelsäure fällte und diesen schwefelsauren Baryt wog. Dabei zeigte sich, dass die Verbindung aus $(\dot{B}a + C^8 H^{14} N^4 O^5) + 2\dot{B}a \ddot{N}$ bestand. Hieraus scheint zu folgen, dass die Leimzuckersalpetersäure zu der Klasse der Doppelsäuren gehört, weil beide Oxyde sich mit Basen zu einer Art Doppelsalz verbinden, was sich schon daraus zu erkennen gibt, dass der Leimzucker in der krystallisirten Leimzuckersalpetersäure seinen primitiven Wassergehalt beibehält. Daraus lässt sich schliessen, dass die neutralen Verbindungen des Leimzuckers 1 Atom Basis auf 1 Atom Leimzucker enthalten, aber dass der letztere, wie in der Bleioxydverbindung, mit 2 und mehreren Atomen von der Basis verbunden werden kann. Es lässt sich auch voraussehen, dass der wasserhaltige Leimzucker, der bei $+110°$ die beiden Wasseratome behält, bei einer höheren Temperatur, aber bevor er zersetzt zu werden anfängt, das eine von diesen verliert.

Eine andere Arbeit über den Leimzucker ist im Auszuge von Boussingault [1]) mitgetheilt worden. Darin finden sich keine Zahlenresultate der Versuche angegeben, sondern nur die Formeln, welche sehr von denen von Mulder abweichen. Der bei + 130° getrocknete Leimzucker gab nach einer Mittelzahl von 7 Analysen die Formel $C^{12}H^{31}N^{6}O^{11}$, die ungefähr das $1\frac{1}{2}$ fache der Atomzahlen von Mulder's Formel ist. Nach dieser Formel berechnet wird die Zusammensetzung:

	Boussingault	Mulder
Kohlenstoff . . .	33,45	34,27
Wasserstoff . . .	7,06	6,51
Stickstoff	19,37	19,84
Sauerstoff	40,12	39,38.

Man sieht also, dass die Analysen sich hinreichend einander nähern, so dass es nur der Sättigungscapacität bedarf, um zu entscheiden, wessen Formel die richtige ist. Boussingault's Formel hat offenbar den Fehler, dass sie eine ungerade Atomzahl für den Wasserstoff aufgenommen hat. Er brachte dieselbe lösliche, krystallisirende Bleioxyd - Verbindung hervor, wie Mulder, und giebt dafür die Formel $3\dot{P}b + C^{12}H^{27}N^{6}O^{9}$. Hier sind also, im Ganzen genommen, wieder Mulder's Atomgewichte $1\frac{1}{2}$ Mal für das Bleioxyd, den Kohlenstoff und Stickstoff, aber der Wasserstoff übersteigt sie mit 6 Atomen und der Sauerstoff mit $1\frac{1}{2}$ Atomen. In Boussingault's Formel sind 3 Atome Bleioxyd durch 2 Atome Wasser ersetzt.

Die Formel der Leimzuckersalpetersäure ist

---

[1]) Comptes Rend. 2 Sem. 1838. pag. 493.

nach ihm $C^4 H^{15} N^4 O^{10}$, Mulders Angabe im vergleichbaren Zustande giebt für die wasserhaltige Säure $C^8 H^{22} N^8 O^{19}$, was beinahe die doppelte Anzahl von einfachen Atomen ist, mit einer Abweichung des Wasserstoffs (4 At.) und Sauerstoffs (1 At.).

Mit dieser Säure wurde ein blaugrünes Kupfersalz $= 2\dot{C}u + C^4 H^{15} N^4 O^{10}$ erhalten, welches bei $+ 130^0$ keine Veränderung erlitt, aber beim Trocknen im luftleeren Raume bei einer Temperatur von $+ 165^0$ 17,71 Procent Wasser verlor, entsprechend 4 Atomen, worauf zurückblieb $= 2\dot{C}u + C^4 H^5 N^4 O^6$. Wird hievon 1 Atom Salpetersäure abgezogen, so bleibt $C^4 H^5 N^2 O$ übrig. Aber wenn die Leimzuckersalpetersäure, wie Mulder gefunden hat, 2 Atome Salpetersäure enthält, so wird der Rückstand $= C^8 H^{10} N^4 O^2 + 2\ddot{\ddot{N}}$. Ein entsprechender Versuch war von Mulder nicht angestellt worden.

Die Verschiedenheit in der Formberechnung von diesen beiden ausgezeichneten Chemikern wird vermuthlich eine neue Untersuchung von einem von ihnen veranlassen. Offenbar liegt die grössere Wahrscheinlichkeit auf Mulder's Seite.

Leim mit Chlor.

Es ist bekannt, dass eine Lösung von Leim durch Chlor gefällt wird, und meine Versuche mit dem gefällten Körper haben gezeigt, dass er entweder Chlor oder wahrscheinlicher chlorige Säure enthält, nach der er riecht, und dass er Ammoniak mit Entwickelung von Stickgas zersetzt. — Mulder*) hat diese Verbindung genauer untersucht, und aus dieser Untersuchung

*) Bullet. des Sc. Phys. et Nat. en Neerlande. 1839. p. 153.

folgt, dass das Chlor nicht den Leim zersetzt, sondern dass Wasser zersetzt wird, dass chlorige Säure und Salzsäure gebildet werden, von denen die erstere sich mit dem Leim verbindet zu einem weissen schaumigen Niederschlag, während die Salzsäure in dem Wasser zurückbleibt.

Leitet man Chlor in eine Lösung von Leim, so fällt im Anfange nichts, aber bald darauf umkleiden sich die Gasblasen mit einem weissen Schaum, und hat man den Versuch eine Weile fortgesetzt, so hat sich die gesättigte Verbindung in weissen Flocken an der Oberfläche angesammelt; auf dem Boden liegt eine gelatinöse, halbdurchsichtige Masse und die Flüssigkeit ist milchig. Man nimmt den aufschwimmenden Niederschlag ab, presst ihn zwischen Löschpapier, und giesst die trübe Flüssigkeit von der gelatinösen Masse auf dem Boden ab. Die Flüssigkeit klärt sich allmälig und setzt auf der innern Seite des Gefässes eine weisse Masse ab, die mit der oben abgenommenen identisch ist. Wird die klare Flüssigkeit mit Ammoniak gesättigt und dann im Wasserbade zur Trockne verdunstet, so zieht Alkohol aus dem Rückstande Salmiak aus, und wird der Rückstand mit Alkohol gekocht, so nimmt er eine geringe Menge einer extractähnlichen, noch nicht untersuchten Substanz auf. Der Rückstand hat dann alle Eigenschaften und die Zusammensetzung von unverändertem Leim, der von einer Portion chlorigsaurem Leim herrührt, welcher in der Flüssigkeit gelöst war und durch das Ammoniak von der chlorigen Säure befreit wurde.

Chlorigsaurer Leim. Die ausgepresste, noch feuchte, schaumige Substanz ist schneeweiss, zähe

und von vielem Zusammenhang. Die chlorige Säure dunstet davon unaufhörlich weg. Man kann sie nicht im Wasserbade trocknen, denn theils geht chlorige Säure davon weg, theils wirkt diese auf die Zusammensetzung des Leims ein, der sich dann in dem zurückgehaltenen Wasser löst, wobei die Masse schmilzt, sich aber braun färbt. Bei einer Temperatur von + 30° bis + 40° kann sie getrocknet werden, nicht ohne Verlust von sehr vieler chloriger Säure, aber ohne Zersetzung des Leims. Nachdem sie dann nach mehreren Stunden ein trocknes Ansehen erhalten hat, kann der ganze Wassergehalt bei + 100° ausgetrieben werden. Dann bleibt eine weisse, geruchlose Masse zurück, die sich leicht zu Pulver reiben lässt, welches sich weder in Wasser noch in Alkohol auflöst, und welches man immer gleich zusammengesetzt erhält, wenn die Vorschriftsregeln für seine Austrocknung beobachtet werden. Das Resultat der Analyse dieses Pulvers ist:

	Gefunden		Atome	Berechnet
	1.	2.		
Kohlenstoff . .	46,66	46,25	52	46,52
Wasserstoff . .	5,90	5,81	80	5,84
Stickstoff . . .	15,59		16	15,54
Sauerstoff . . .	23,37		20	23,41
Chlorige Säure	8,48	8,47	1	8,69.

Atomgewicht = 8544,26. Die analysirten Proben waren nicht bei ein und derselben Operation bereitet worden. Die Quantität der chlorigen Säure wurde bestimmt durch Auflösung in Ammoniak, wobei Stickgas unter Aufbrausen fortging, Sättigung mit Salpetersäure, Ausfällung des Chlors mit salpetersaurem Silberoxyd und Befreiung des Niederschlags von Leim durch Kochen mit Salpe-

tersäure, worauf die Menge von $\ddot{C}l$ aus dem Gewicht des Chlorsilbers berechnet wurde. Die Zusammensetzung ist daraus zu ersehen, dass 4 Atome Leim $= 52C + 80H + 16N + 20O$ sind, und dass sich diese mit 1 Atom chloriger Säure verbunden haben. Dass das, was mit der chlorigen Säure verbunden war, unveränderter Leim war, zeigte sich, als die Verbindung in kaustischem Ammoniak aufgelöst, die Lösung zur Trockne verdunstet und aus dem Rückstand der Salmiak mit Alkohol ausgezogen wurde. Das dabei Zurückbleibende gelatinirte, in kochendem Wasser aufgelöst, wiewohl nicht so fest, wie gewöhnlicher Leim, und gab bei der Verbrennungsanalyse die Zusammensetzung des Leims.

Hier war jedoch während des Trocknens sehr viele chlorige Säure entwickelt und dadurch die Verbindung auf das Maximum von Leimgehalt reducirt worden. Um die Zusammensetzung der nicht getrockneten weissen Masse zu bestimmen, wurde sie in kaustischem Ammoniak aufgelöst, wobei eine starke Stickgas-Entwickelung entstand, und von dieser Lösung wurden genaue Portionen abgewogen. Die eine davon wurde zur Trockne verdunstet, der Salmiak aus dem Rückstande mit Alkohol ausgezogen und der Leim gewogen. Die andere aber wurde auf die angeführte Weise zur Ausfällung des Chlors mit salpetersaurem Silberoxyd verwandt. 45 Theile Leim entsprachen 8,93 Chlor oder 14,99 Th. chloriger Säure, was 75 Procent Leim und 25 Procent *) chlorige Säure giebt,

*) Im Original steht durch Verrechnung 66,8 Leim und 33,2 chlorige Säure.

oder 1 Atom von jedem, was nach der Rechnung 72,6 Leim giebt und 27,4 chlorige Säure, deren Verlust in dem Versuche sich leicht aus der beständigen Abdunstung während der Befreiung der Masse von der Mutterlauge erklären lässt.

Die gefällte, halbdurchscheinende gelatinöse Masse wurde auf gleiche Weise analysirt, und bestehend gefunden aus 80,3 Procent Leim und 19,7 chloriger Säure, was fast genau 2 Atome chlorige Säure auf 3 Atome Leim ausweist. Mulder nennt diese Verbindungen Chlorite gélatinique, sesquigélatinique und quadrigélatinique, weil 1 Atom der chlorigen Säure mit 1, 1½ und mit 4 Atomen Leim verbunden ist.

Dies ist das erste bis jetzt bekannte Beispiel von einer Verbindung zwischen einem der Chloroxyde und einem organischen Körper; aber durch Mulder's fortgesetzte Untersuchungen ist es nun nicht mehr das einzige. Mulder hat mir brieflich die Resultate seiner Untersuchungen über das Verhalten des Hämatins und des Proteïns zu Chlor mitgetheilt, wobei eine ähnliche Verbindung hervorgebracht wird. Wird Hämatin in Wasser aufgeschlämmt und Chlorgas eingeleitet, so verwandelt es sich, gleichwie wir im Vorhergehenden bemerkt haben, in einen weissen, flockigen, in Wasser unlöslichen, in Alkohol löslichen Körper, der während des Trocknens bei + 100° nach chloriger Säure riecht, der aber bei gewöhnlicher Lufttemperatur geruchlos ist. Hat man das Chlorgas hinreichend lange eingeleitet, so enthält die Flüssigkeit nur Salzsäure, Eisenchlorid und eine Spur von unverändertem Hämatin, gelöst in

der Salzsäure. Der gefällte, bei + 100° getrocknete Körper wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	37,34	44	36,46
Wasserstoff . .	3,01	44	2,98
Stickstoff . . .	5,89	6	5,76
Sauerstoff . . .	24,34	24	26,02
Chlor	29,42	12	28,78.

Bei verschiedenen Darstellungen erhalten, war seine Zusammensetzung dieselbe. Er besteht aus:

1 At. eisenfreiem Hämatin . . . = 44C + 44H + 6N + 6O
1 At. $\overset{...}{Cl}$ . . . . = 18O + 12Cl.
= 44C + 44H + 6N + 24O + 12Cl.

Er ist also neutrales chlorigsaures Hämatin, wenn anders der Name Hämatin diesem Körper gegeben werden kann, nachdem das Eisen daraus abgeschieden worden ist.

Wird eine Lösung von Eiweiss in Wasser filtrirt, und mit Chlor behandelt, so erhält man einen weissen Niederschlag, der ausgewaschen und bei + 100° getrocknet werden kann, ohne dass er sich verändert. Dieser Niederschlag ist der Proteïnschwefelsäure analog, aber er enthält 1 Atom chlorige Säure anstatt 1 Atom Schwefelsäure. Er besteht aus:

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	48,54	48,80	40	48,76
Wasserstoff . .	6,15	6,28	62	6,16
Stickstoff . . .	14,08	14,13	10	14,11
Sauerstoff . . .	19,53	19,62	12	19,13
Chlorige Säure	11,70	11,17	1	11,84.

Die beiden Analysen wurden mit den Producten von verschiedenen Bereitungen angestellt.

Wie die Proteïnchlorigesäure sich zu Kali und Natron verhält, ist nicht ausgemittelt worden; aber von Ammoniak wird sie aufgelöst, und nach Verdunstung der Auflösung bis zur Trockne und nach dem Ausziehen des Salmiaks mit Alkohol bleibt ein Körper zurück, welcher Proteïn ist, verbunden noch mit 3 Atomen Sauerstoff; seine Verbrennungsanalyse gab:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	51,47	40	52,44
Wasserstoff . .	6,60	62	6,64
Stickstoff . . .	15,37	10	15,19
Sauerstoff . . .	26,56	15	25,73.

Dieser Körper ist eine schwache Säure. Er giebt mit Baryterde ein lösliches und mit Kupferoxyd ein unlösliches Salz.

Geologie.

Neptunische Ansichten von der Bildung der Urgebirge.

Über die allgemeine Entstehung der Gebirge des Erdballs hat Fuchs *) neue Betrachtungen vorgelegt, die zum Zweck haben, aus chemischen Gründen die Schwierigkeiten darzulegen, mit welchen die beiden herrschenden Ansichten von der Bildung der Urgebirge sowohl auf trocknem wie auf nassem Wege verknüpft sind, wobei es seine Absicht war, „den tief niedergedrückten Neptun wieder aufzurichten und ihm unter Beihülfe der Chemie Waffen zum Streit gegen seinen feindlichen Bruder Pluto und dessen Alliirten den Vulkan zu bereiten." Die Ansichten, von denen er ausgegangen ist, sind hervorgegangen aus der Lehre von dem zweifachen Zustande fester Körper, dem Amorphismus und Krystallismus, die er vor einiger Zeit geltend zu machen suchte, und welche ich bereits in den Jahresberichten 1835 S. 184 und 1838 S. 57 angeführt habe.

Ich will hier mit des Verfassers eignen Worten die Grundzüge seiner Rede zur Vertheidigung Neptuns von dem Richterstuhle der Wissenschaften anführen:

„Man hat es für ein Axiom gehalten, dass jeder krystallisirte Körper sich vorher im flüssigen

*) Gelehrte Anzeigen der Acad. der Wissensch. in München. 1838. Nr. 26 — 30.

Zustande befunden haben müsse. Aber dieser Satz ist nicht allgemein gültig, sondern er muss so ausgedrückt werden: dass ein formloser (amorpher) Zustand dem krystallinischen vorangehen müsse."

„Im Anfange war die Erde durch Wasser theils in festweichem, theils in flüssigem oder aufgelöstem Zustande. Jetzt fragt sich, was war aufgelöst und was war fest, aber aufgeweicht in Wasser? Die chemische Kenntniss der näheren Bestandtheile der Berge und ihrer Eigenschaften beantworten diese Frage. Dabei fallen uns 2 Säuren in die Augen, nämlich Kieselsäure und Kohlensäure, als die wichtigsten von allen Bestandtheilen. Die *Kieselsäure* bildete theils für sich einen gelatinösen Körper, theils in Verbindung mit Basen: mit der Thonerde, dem Kali, der Talkerde, den Oxyden des Eisens u. s. w., eine unlösliche Masse in festweichem Zustande. Ein grosser Theil der Kieselerde war ebenfalls in dem Wasser aufgelöst, denn dass sie darin auflöslich ist, zeigt theils das Wasser der Quellen, welches Kieselerde enthält, theils die in Gängen und Blasenräumen der Gebirge oft vorkommenden stalactitischen Gebilde. Die *Kohlensäure* eignete sich die Kalkerde und einen grossen Theil der Talkerde an, und bildete damit die Hauptmasse der im Wasser aufgelösten Theile der Gebirge. Was ausserdem darin aufgelöst sein konnte, brauchen wir für den Augenblick nicht in Betrachtung zu ziehen. Es konnte nichts anderes sein, als was mit der Kalklösung vereinbar war. Aber da der kohlensaure Kalk in seinem gewöhnlichen neutralen Zustande entweder nicht oder nur we-

nig in Wasser, ohne einen Überschuss an Kohlensäure, löslich ist, so musste sich eine weit grössere Menge von dieser Säure darin befunden haben, als das Kalkgebirge jetzt enthält. Dies kann man auch annehmen, ohne eine weitere Bestätigung ihrer Gegenwart zu bedürfen, da, wie weiter unten gezeigt werden soll, diese Säure in den späteren Zeiträumen eine andere höchst wichtige Bestimmung hatte."

So denke ich mir den *Urzustand* der Erde, der auch der chaotische genannt wird. Diesem hat allerdings ein anderer Zustand vorangehen können; aber in den jetzt angeführten hat die Erde kommen müssen, bevor die Bildung der Berge beginnen konnte. Dieser Zustand stimmt mit den chemischen Gesetzen, mit den Worten der Schrift und mit den Ansichten, die man in den ältesten Zeiten über den Anfang der Erde hatte, überein.

„Die Atmosphäre bestand damals vermuthlich nur aus Stickgas, Kohlensäuregas und Wasserdämpfen; Sauerstoffgas war noch nicht darin, weil es nicht erforderlich war, ja in gewissen Beziehungen schädlich gewesen wäre."

„Also war sogleich vom Anfang eine schöne innere Ordnung in der Schöpfung. Alles war nach einem festen Plan angelegt, so dass nach chemischen Gesetzen die Formationen vor sich gehen konnten, welche alle Perioden, von der ältesten bis auf die neueste Zeit, durchlaufen haben, und von welchen ich nur ganz kurz die hauptsächlichsten anführen will."

„Die beiden Säuren, Kieselsäure und Kohlensäure die sich wechselseitig einander zurückhalten,

waren über das Ganze angestellt gleichwie Herrscher und Ordner, und eine jede führte das ihr Untergeordnete zu einem bestimmten Zweck; und während sie sich einander durch ihre eignen Kräfte ausschlossen, entwickelten sich zwei Hauptformations-Ketten, die neben einander in jedem Zeitraume ungestört fortgegangen sind, nämlich die Kieselsäure-Formation und die Kohlensäure-Formation, von denen die erstere die Kiesel-Formation und die letztere (weil darin Kalk vorherrschend ist) die Kalk-Formation genannt werden kann, wie sie auch von Werner genannt werden. Erst in den letzteren Zeiten gesellte sich noch eine dritte hinzu, welche dann mächtig auftrat, nämlich die Kohlen-Formation. Gyps und Steinsalz bilden Nebenformationen."

Um nicht zu weitläuftig zu werden, will ich nur einen Auszug von dem mittheilen, was Fuchs über diese Formationen angeführt hat.

1. Die *Kiesel-Formation* machte den Anfang, und ihre Bildung hat noch in der letzten Zeit fortgefahren. Mit dem Erwachen der *Krystallisationskraft* begann, so zu sagen, das Leben der Erde. Diese grossartige Krystallisation wurde von ungewöhnlichen Phänomenen, z. B. von Lichtentwickelung begleitet. Gott sprach, *es werde Licht*, die Krystallisation begann und die Erde wurde darunter ein selbstleuchtender Körper.

Der Verfasser fügt noch hinzu, dass auch Wärme frei gemacht werden musste, die sich hier und da bis zum Glühen entwickelte, wodurch der Umstand stattfinden konnte, dass die Bestandtheile des Urgebirges, Chlorit und Serpentin ausgenommen, frei von Krystallwasser sind. Hier-

aus ist es also klar, dass **Fuchs** sein selbstleuchtendes Wasser-Gemisch als durch eine andere Ursache leuchtend betrachtet hat, wie durch den Glühungszustand; es war von derselben Art, wie die Lichtfunken, die man zuweilen beim Anschiessen von schwefelsaurem Kali oder Fluornatrium hervorbrechen sieht. Der Verfasser giebt Rechenschaft davon, wie er die Entstehung der Bestandtheile der Urgebirgsarten durch die Krystallisation der mit Wasser vermischten amorphen Verbindungen betrachtet, in deren Einzelheiten wir ihm nicht folgen wollen. Beispielsweise nur Folgendes mit seinen eignen Worten: „Der Quarzsand, Sandstein und Thon kommen sehr häufig, man kann sagen, stets vermischt vor, und ihr relatives Verhältniss ist oft ein solches, dass sie, wenn die Umstände zu ihrer Ausbildung günstiger gewesen wären, wahrscheinlich den schönsten Granit ausgemacht haben würden. Dieses Gemisch kann daher der Repräsentant des Granits in späteren Zeitepochen genannt werden, was um so weniger bezweifelt werden kann, da man sie zuweilen in ausgezeichneten Granit übergehen sieht."

2. Die *Kalk-Formation* hat in der ersten Zeit begonnen und alle Epochen in beständig zugenommener Grösse durchgegangen. Da die beiden geologischen Grundtheorien die Bildung des Übergangs- und Flötz-Kalks unter Einwirkung von Wasser gestatten, so ist es eigentlich der neptunische Ursprung des Urkalks, der in der neptunischen und plutonischen Theorie verschieden ist, aber **Fuchs** findet darin auch den Grundbeweis gegen die letztere, und die chemische Waffe, mit

der Neptunus, um in seinem Gleichniss zu reden, seinen feindlichen Bruder Pluto besiegen soll.

Fuchs bemerkt, dass die Kohlensäure auf nassem Wege die Kieselerde austreibt, dass aber die Kieselerde auf trocknem Wege die Kohlensäure austreibt; dass auch Feldspath und andere Silicate beim Glühen den kohlensauren Kalk zersetzen und Silicate von Kalkerde hervorbringen, und dass selbst blosse Hitze die Kohlensäure aus dem Kalk austreibt. Diese chemischen Thatsachen, die im Übrigen unbestreitbar sind, betrachtet er als vollkommen unvereinbar mit dem, was die Geologie zeigt, dass nämlich in dem Urkalksteine viele Silicate enthalten sind, wie Feldspath, Scapolith, Glimmer, Sphén, Pyroxen, Amphibol, Granaten, Chondrodit, u. s. w., die, wenn der Urkalk aus dem glühenden Fluss erstarrt wäre, und diese Mineralien also aus dem geschmolzenen Zustande Krystallform angenommen hätten, lange vorher den kohlensauren Kalk, der ausserdem in der Hitze seine Kohlensäure verliere ohne zu schmelzen, zersetzt und Kalksilicate gebildet haben würden. Dies macht unter mehreren Einwürfen gegen die Bildung auf trocknem Wege das Hauptargument aus. — Wäre dieser Einwurf von einem Geologen, der nur Dilettant in der Chemie ist, gemacht worden, so hatte er gewiss keine Verwunderung erregt, dass er aber von einem ausgezeichneten Chemiker ausgeht, ist unerwartet. Es ist bekannt, und **Fuchs** gesteht die Richtigkeit davon ein, dass kohlensaurer Kalk unter gewissen Umständen geschmolzen werden kann, ohne dass er zersetzt wird. — Diese Umstände bestehen in einem Druck, der der Tension der Kohlen-

säure das Gleichgewicht hält. Wenn dieser Druck kein nothwendiger Theil in der plutonischen Theorie ist, so hat die neptunische in dieser Beziehung einen entschiedenen Vorzug. Aber Fuchs giebt selbst an, dass diese Theorie, welche die Schmelzung des festen Erdballs durch Hitze voraussetzt, dabei auch voraussetzen müsste, dass das Wasser nicht tropfbar flüssig gewesen sei, sondern gasförmig, und die Erde als Atmosphäre umgeben hätte; eine Atmosphäre, deren Druck vielfach den geringen Druck übersteigt, welcher nöthig ist, um die Tension der Kohlensäure beim Schmelzen des kohlensauren Kalks zu verhindern. Aber wenn der Kohlensäure die Tension mangelt, die Temperatur mag hoch oder niedrig sein, so hat sie grössere Verwandtschaft zum Kalk als die Kieselerde, und die Erklärung von dem Vorkommen der Silicate in dem Urkalk liegt deutlich und klar vor Augen. Diesem Einwurf mangelt also die chemische Stütze.

3. Die *Kohlen-Formation* beginnt mit dem Graphit und Erdpech in der Urformation und der Kohle in dem schwarzen Urkalk und im Thonschiefer, dann kömmt die Kohle im Zeichenschiefer und Alaunschiefer, Anthracit, Steinkohle, Braunkohle, Torf und Erdharze. Die Kohlensäure des zweifach kohlensauren Kalks wurde in der Urzeit in Kohle, die sich absetzte, und in Sauerstoff, der sich mit der Luft vermischte, zersetzt. Aber Fuchs ist der Ansicht, dass die Art dieser Zersetzung bis jetzt noch nicht erklärbar sei. Durch den bekannten Einfluss des Pflanzenlebens auf Kohlensäuregas hat sie seiner Meinung nach anfangs nicht stattgefunden, die Steinkohlen sind

nach seinen Ansichten nicht einmal Pflanzen-Überreste, die erst mit den Braunkohlen anfangen. Steinkohlen und Humus betrachtet er als aus Kohlensäure ohne vorhergehende Vegetation gebildet.

Jetzt stellt er die Frage auf: enthält die Atmosphäre allen den Sauerstoff, welcher auf diese Weise aus der Kohlensäure abgeschieden wurde? Er beantwortet sie mit Nein. Denn, wenn alle Steinkohlen-Flötze auf der Erde auf einmal verbrannt werden sollten, so würde seiner Meinung nach der Sauerstoff des Luftkreises zur Verwandlung ihres Kohlenstoffs in Kohlensäure nicht ausreichen. Ausser dem Sauerstoff, welcher in die Zusammensetzung der Kohlen-Formation eingegangen ist, ist ein grosser Theil zur Bildung von Gyps verbraucht worden, der in der Urzeit sich als unterschwefligsaure Kalkerde aufgelöst befand, die sich zu Gyps oxydirte und dadurch viel von dem abgeschiedenen Sauerstoffgase aufnahm. Daraus wird erklärt, dass der Gyps nicht zu den Urformationen gehört, sondern gleichzeitig mit dem Steinsalz entstand.

Fuchs hat den Chemikern eine gewisse Leichtfertigkeit in der Annahme der plutonisch-geogonischen Ansichten vorgeworfen. Was er an ihre Stelle gesetzt hat, hält er für besser begründet. Man wird ihn dann natürlicherweise fragen, wie der Gyps aus der unterschwefligsauren Kalkerde, die $\dot{\mathrm{C}}\mathrm{a}\ddot{\bar{\mathrm{S}}}$ ist, entstehe, und wohin die Hälfte des Schwefels oder der Schwefelsäure, die bei der Oxydation dieses Salzes gebildet werden musste und dann zur Sättigung keinen Kalk hatte, gegangen ist. Man wird auch einen annehmbaren Grund kennen lernen wollen, weshalb so viel

von diesem auf nassem Wege gebildeten Gyps wasserfrei angeschossen ist.

Fuchs erklärt die Spalten der Gebirge, so wie ihre Senkungen und Erhöhungen, die Gänge und Ausfüllungen der Spalten, aus dem Schwinden und Bersten der Masse während der Eintrocknung, wobei das noch Festweiche in die Spalten eingedrückt wurde und Gänge bildete, worüber man sich mit einigem Recht verwundert, wie es, nach der Austrocknung seines festweichen Zustandes als eine später steinhart gewordene Masse den Raum so vollkommen füllen konnte, in dem es in weichem Zustande eingedrungen war. — Aber wir wollen uns nicht weiter bei einer Theorie aufhalten, die nach meinem Urtheil keinem anderen Theil der Geologie angehören kann, als der Geschichte der vielen, mehr oder weniger geglückten, aber immer unbefriedigenden Versuche, in der Phantasie eine Dichtung zu schaffen, wie der Erdball so geworden, wie er ist, für die richtige Geschichte, die für uns verloren gegangen ist.

Organische Überreste in Urgebirgsarten.

Braconnot*) hat verschiedene von den Gebirgsarten, die offenbar der Urformation angehören, der trocknen Destillation in Porcellanretorten unterworfen und aus einem grossen Theil derselben als Destillations-Product ein zuweilen saures und sehr oft ein ammoniakalisches Wasser mit kleinen Mengen brenzlicher Stoffe erhalten, woraus er den Schluss zieht, dass diese Gebirgsarten in einem Wasser gebildet seien, in welchem Thiere gelebt hätten, deren Überreste die Ursache des

*) Annal. de Ch. et de Phys. LXVII. pag. 104.

Brenzlichen und des Ammoniakalischen seien. Das Resultat von diesen Versuchen würde also die plutonische Theorie ganz umstossen und ein chemischer Beweis mehr für die neptunische sein. Der, welcher mit Aufmerksamkeit eine Bergsprengung in einem festen Gebirge verfolgte, hat gesehen, dass die frisch entblösste Fläche der abgesprengten Felsenstücke stets feucht ist und, nachdem sie eine Weile der Luft ausgesetzt gewesen und dabei trocken geworden war, ein anderes Aussehen bekömmt. Wir wissen, dass das Meteorwasser, nachdem es durch eine dünnere oder dickere Schicht von verwesenden organischen Stoffen, mit denen die Oberfläche bedeckt wird, gegangen ist, tief in das Gebirge dringt und dass es aus unseren Gruben durch unaufhörliches Pumpen herausgeschafft werden muss. Wir finden, dass dieses Wasser nicht nur in die Risse der Gebirge dringt, sondern dass es auch selbst die nicht gesprungene Gebirgsart durchdringt; muss man sich dann darüber verwundern, wenn sich von den von der Oberfläche mitgeführten organischen Stoffen im Verlauf von Jahrtausenden so viel ansammeln konnte, um bemerkbar zu werden, wenn die Gebirgsarten im Destillationsgefäss durchgeglüht werden. Jeder Glimmer enthält ein wenig Wasser, alle Kalkerde-Silicate enthalten gewöhnlich so viel organische Stoffe, dass sie beim Glühen, auch kleinerer Mengen, im verschlossenen Rohr einen brenzlichen Geruch geben und zuweilen alkalisches Wasser, und dass der Rückstand sich schwärzt, aber in offener Luft sich wieder weiss brennt. Alles dieses ist nichts anderes als die Folge davon, dass die mit solchen

Stoffen impräginirte Tagewasser in die Gebirgsarten eindringen und darin von dem, was sie aus der äussersten Fläche aufgenommen hatten, alles, was durch eine Art Verwandtschaft von den Bestandtheilen der Gebirgsarten gebunden werden kann, absetzen.

Kaolin. Im genauesten Zusammenhange mit diesen Ansichten steht die Verwandlung des Feldspaths an verschiedenen Stellen des Urgebirges in Porcellanthon oder in das, was man Kaolin nennt; eine Wirkung, die ganz unmöglich wäre, wenn nicht das Wasser die Masse des Urgebirges durchdringen und daselbst die Zersetzung hervorbringen könnte, wodurch der Kaolin aus dem vorher krystallisirten oder krystallinischen Feldspath entsteht. Alex. Brongniart*) hat über die Bildung und Zusammensetzung des Kaolins als einen Auszug aus einer noch nicht herausgegebenen grösseren Abhandlung eine sehr interessante Übersicht mitgetheilt.

Während der langen Zeit, in welcher Brongniart Director der königlichen Porcellanfabrik zu Sévres gewesen ist, hat er von den dabei angestellten Chemikern, besonders von dem gegenwärtigen, Malaguti, Analysen des Kaolins aus verschiedenen Ländern anstellen lassen, und hat auf seinen Reisen einen grossen Theil ihrer Fundorte selbst besucht.

Die Analysen zeigen, dass der Kaolin aus Thonerde und Kieselsäure, mit oder ohne Kali oder Natron, besteht, aber dass die relativen Quantitäten von Thonerde und Kieselsäure darin nicht in einem constanten wechselseitigen Verhältnisse stehen.

*) Comptes Rendus, 2 Sem. 1838. pag. 1085.

Folgendes sind die Verhältnisse bei einigen der in jenem Auszuge angeführten Kaolinarten:

Fundort.	St. Yrieux, Limoges.	Hussoha, Bayonne.	Marcus, Ariège.	St. Stephan, Cornwall.	Chiesi, Elba.	Borgmanero, Piemont.	Rama, Passau.	Auerbach, Das.	Schletta, Meissen.	Zetlitz, Freyberg.	Morl, Halle.	Prinzdorff, Ungarn.	Zisansky Petersburg.
Kieselsäure	43,0	57,3	57,6	54,50	58,3	53·0	53,1	52,5	56,0	56,0	53,8	64,0	38,0
Thonerde	40,0	42,6	43,4	43,50	41,7	47,0	46,9	47,5	35,0	44,0	46,2	36,0	62,0
Kalkerde oder Talkerde .	0,3	—	—	0,34	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Kali	—	—	—	1,68	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Wasser	14,0	23,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Brongniart hat gefunden, dass der sogenannte Kaolin oder ächte Porcellanthon, wie verschiedene Resultate diese Analysen auch gegeben haben, stets ein Zersetzungs-Product des Feldspaths im Urgebirge ist, was nicht ausschliesst, dass die Thone im Allgemeinen auch durch Verwitterung und Zersetzung anderer Mineralien gebildet werden können. Eine davon abweichende Ansicht, ist von **Fuchs** (Jahresb. 1826 S. 201) aufgestellt worden. Derselbe nimmt nämlich an, dass der Kaolin von einem eignen, dem Feldspath ähnlichen Mineral gebildet werde, welches er analysirt und aus $NS^3 + 3CS^2 + 9AS$ bestehend gefunden hat. Es ist jedoch schwierig einzusehen, auf welche Weise die grosse Menge von Kalksilicat darin aufgelöst und weggeführt werden konnte.

Diejenige Urgebirgsart, in welcher vor anderen der Kaolin sehr oft gebildet wird und in welcher dieser am reinsten vorkömmt, ist der Pegmatit oder Schrift-Granit, der von einem lämellären Gemenge von Quarz und Feldspath ausgemacht wird. Er wird jedoch auch im Granit und Gneis, im Diorit und Porphyr gebildet. Von den vorhin angeführten Arten wird der Kaolin von Passau und St. Yrieux im Gneis, der von Aue und Zettlitz im Granit gefunden. Bei St. Yrieux findet sich ein Theil auch im Diorit und bei Morl im Porphyr.

In Betreff der Umstände, welche die Verwandlung des Feldspaths in Kaolin veranlassen, so scheint diese Verwandlung hauptsächlich zu beruhen auf einem, vielleicht hydroelektrischen Einfluss, ausgeübt auf eine daneben liegende Gebirgsart, die sich an den Orten, wo der Kaolin gefunden worden ist, stets in der nächsten Nachbar-

schaft befunden hatte. Diese Gebirgsart ist in in Folge eines grossen Eisenoxyd-Gehalts roth. Dieser Umstand wurde zuerst von Gehlen bemerkt, als er die Lagerstelle des Kaolins bei Passau untersuchte. Kühn hat einen anderen sprechenden Beweis dafür angeführt. Bei Sosa in Sachsen kömmt Kaolin vor. Ein Quarzgang, der den Granit durchschneidet, hat an beiden Seiten ein starkes Sahlband von Eisenerz, und auf beiden Seiten des Ganges ist der Feldspath des Granits in Kaolin verwandelt, der eine sehr vortreffliche Beschaffenheit hat. Brongniart hat überall, wo er die Lagerstellen des Kaolins untersucht hat, sie von einer sehr eisenhaltigen Gebirgsart umschlossen gefunden. Es kann noch hinzugefügt werden, dass der Granit bei Carlsbad, in welchem grosse Feldspath-Krystalle vorkommen, die sich mit Beibehaltung der Krystallform des Feldspaths in Kaolin verwandelt haben, durch Eisenoxyd stark roth ist.

In Rücksicht der Bildung des Kaolins und der ungleichen Verhältnisse, in welchen die übrig gebliebene Kieselsäure und Thonerde darin verbunden sind, so führt er folgende Möglichkeiten an: 1. Die Zersetzung geschah unter ungleichen Einflüssen, wobei von der Kieselsäure bald mehr bald weniger ungelöst zurückgelassen wurde, 2. das Lösungsmittel konnte Kieselerde absetzen, während das Kali davon aufgenommen wurde, und 3. der Kaolin konnte auch von noch anderen Mineralien, als Feldspath, gebildet werden. Diese letztere Annahme findet er wenig wahrscheinlich, die unter 2 angeführten aber sehr wahrscheinlich. Inzwischen dürfte die erste von allen die wahr-

scheinlichste sein, sie bedarf nur eines Umstandes, um die Ungleichheit des Resultats zu erklären, nämlich eines grösseren oder geringeren Gehalts an Kohlensäure in dem Wasser, durch welchen bald mehr bald weniger Kieselerde von dem Alkali abgeschieden wurde.

Gänge, Krystallisation darin.

Fournet*) hat den Umstand in Erwägung gezogen, dass sich in den Gängen oft eine gewisse Vertheilung der Mineralien, die die Gebirgsart der Gangart führen, auf eine solche Weise zeigt, dass sich gewisse vorzugsweise dem Grundgebirge, welches die Seiten des Ganges ausmacht, zugesellt haben, während andere sich davon entfernt und in grösster Menge in der Mitte des Ganges angesammelt haben, gleichsam als hätten während der allmälig vor sich gegangenen Krystallisirung und Erstarrung der Gangarten Attractionen und Repulsionen stattgefunden, die eine bemerkbare Wirkung ausüben konnten, bevor die Masse völlig erstarrte und bevor alle Beweglichkeit der Theile unterbrochen war. In den Granitgängen, welche fremde Mineralien führen, fehlen diese letzteren nicht nur in der Nähe der Wände des Ganges, sondern auch in den kleineren Theilen desselben, mit denen er sich auskeilt, und dagegen sind sie am häufigsten an solchen Stellen, wo der Gang am breitesten ist. Sind Stücke von dem Grundgebirge in die noch weiche Masse des Ganges gefallen, so haben sie darin einen ähnlichen Einfluss ausgeübt, und man findet sie von ähnlich beschaffenen Theilen umgeben, wie die, welche sich an den Seiten des Ganges gegen das

---

*) Ann. de Ch. et de Phys. LXVIII. pag. 387.

Grundgebirge befinden, und andere Mineralien von ihnen entfernt. Fournet hat eine Menge sehr aufklärender Beispiele angeführt und dabei ziemlich klar dargelegt, dass das Verhalten nicht nur auf der verschiedenen Schmelzbarkeit der in der Gangart befindlichen Theile beruht, die jedoch hierbei stets einen Einfluss ausübt, weil die Ordnung, in welche sich die Bestandtheile der Gangart zu setzen streben, nach der ungleichen Einwirkung, die das Grundgebirge von verschiedener Natur ausgeübt hat, oft verschieden ist. Diese Beobachtungen, welche im Übrigen keineswegs neu sind, und welche schon Werner nach den Ansichten des neptunischen Systems zu erklären gesucht hat, verdienen viele Aufmerksamkeit, und es kann nicht geläugnet werden, dass die von Fournet aufgestellte Idee über die Einwirkung von Attractionen und Repulsionen zwischen den in der Krystallisation befindlichen Theilen in der That einen gewissen Grad von Wahrscheinlichkeit hat.

Vulkanische Gebirgsarten.

Dufrenoy*) hat die vulkanische Asche von Guadeloupe und dem Cosiguina in Amerika analysirt. Dabei hat es sich gezeigt, dass sie ganz dieselbe Zusammensetzung hat, wie im Allgemeinen die Lava, und dass sie nichts anderes ist, als ein feiner Sand von dieser. Dufrenoy hat bei diesen Versuchen angenommen, dass Salzsäure bei der Behandlung damit den ganzen Kieselerde-Gehalt daraus auflöse, der dem durch die Säure zersetzbaren Mineral angehört, und hat versäumt, das ungelöst zurückbleibende mit einer Lösung von

*) Annal. de Chem. et de Phys. LXVII. pag. 251.

kohlensaurem Natron zu kochen, wodurch die Analyse stets die Unsicherheit hat, dass sie für das Lösliche zu wenig und für das Unlösliche zu viel Kieselerde gegeben hat. Hierdurch hat das Resultat nicht den Werth, welchen es haben könnte. Aus seinen Versuchen zieht er das Resultat, dass die vulkanische Asche von Guadeloupe aus folgenden Stoffen bestehe:

In Wasser löslichen Salzen	Alaun	1,70
	Schwefelsaurer Kalkerde	0,45
	Schwefelsaurem Eisen	0,25
Labrador		32,58
Rhyakolith		55,67
Titaneisen		0,45
Wasser		8,75.

Was hier Labrador genannt wird, wurde von milchweissen Körnern ausgemacht, die man unter einem starken Vergrösserungsglase von glasähnlichen Körnern, die Rhyakolith genannt wurden, unterscheiden konnte. Die ersteren wurden von der Salzsäure aufgelöst, während die letzteren zurückblieben. Die Analysen geben:

Auflösliches		Unauflösliches	
Kieselerde . .	58,19	Kieselerde . .	62,10
Thonerde . .	23,77	Thonerde . .	22,41
Eisenoxyd . .	7,22	Kalkerde . . .	0,85
Kalk	9,76	Talkerde . . .	2,31
	99,04	Kali	7,12
		Natron	3,68
			98,47.

Aber aus dem ersteren wird kein Labrador und aus dem letzteren weder Rhyakolith noch Feldspath.

Die Asche von Cosiguina wurde auf folgende Weise zusammengesetzt gefunden:

	Lösliches	Unlösliches
Kieselerde . . .	51,55	64,29
Thonerde . . .	15,23	21,13
Eisenoxyd . . .	13,02	—
Kalkerde	11,18	1,40
Talkerde	—	0,75
Kali	—	3,45
Natron	6,22	9,67
	97,20	100,69

v. Bibra*) hat auf ähnliche Weise, aber mit Beobachtung des Kochens des Ungelösten mit kohlensaurem Natron, den Basalt von Grosswallstadt bei Aschaffenburg analysirt. Seine Analysen geben:

	Lösliches	Unlösliches
Kieselerde . . .	29,95	44,06
Thonerde . . .	13,85	23,44
Eisenoxydoxydul	27,16	18,98
Kalkerde	11,49	9,23
Talkerde	5,15	4,29
Kali	1,53	—
Natron	6,34	—
Wasser	4,54	—
	100,00	100,00

Boblaye**) hat durch verschiedene Thatsachen nachgewiesen, dass die im nördlichen Frankreich vorkommende Schieferart, welche Chiastolith oder sogen. Macle führt, von Alaunschiefer ausgemacht wird, durchbrochen von mächtigen Granit-

*) Journ. für pract. Chemie. XIV. pag. 413.

**) Comptes Rend. 1 Sem. 1838. p. 163.

gängen, die auf weite Entfernung auf beiden Seiten den Alaunschiefer durch ihre Hitze verändert haben, wobei die Chiastolite sich ausgebildet haben. Diese so veränderte Gebirgsart geht darauf allmälig in den gewöhnlichen, seine eigenthümlichen Petrefacten führenden Alaunschiefer über.

Bunter Sandstein.

v. Bibra*) hat den sogenannten bunten Sandstein von Grosswallstadt untersucht. Er enthält 5 Procent Feuchtigkeit und 8,9 Procent in Säuren löslicher Theile, die er aber nicht besonders genommen hat, weshalb nicht bestimmt werden kann, was dieser Sandstein ausser den Quarzkörnern enthält, was jedoch ein wichtigeres rationelles Resultat gewesen sein würde, als das nun aus der Zersetzung des Ganzen durch Glühen mit Alkali erhaltene empirische. Er fand darin:

Kieselerde	84,80
Thonerde	5,10
Eisenoxyd	2,10
Kalkerde	0,62
Talkerde	1,50
Wasser	5,10
Spur von Alkali und Verlust	0,78
	100,000

Senkung der dalmatischen Küste.

Klöden**) hat eine Menge Angaben von neueren und älteren Verfassern gesammelt, die auf die entscheidendste Weise darlegen, dass die Küste von Dalmatien nach dem mitländischen Meere zu in einer fortgehenden Senkung begriffen ist. Er stellt diese in Zusammenhang mit der Erhebung der Küste

*) Journ. für pract. Chemie. XIV. pag. 419.

**) Poggendorff's Annal. XLIII. pag. 361.

von Skandinavien; aber anstatt sie als eine allgemeine Folge von dem durch die langsame Abkühlung der Erdkugel allmälig vor sich gehenden Schwinden der Erdrinde zu betrachten, stellt er sie mit einer grösseren ausgedehnten vulkanischen Wirksamkeit in Zusammenhang, von der sich so viele Spuren von den Inseln des griechischen Archipelagus an bis zu dem Vesuv und Etna zeigten. Er nimmt eine solche Wirkung unter Skandinavien an, in einer Linie gegen Süden, in welcher sie ehedem so viele vulkanische Ausgänge in Deutschland hatte. Hierbei kann erinnert werden, dass wir zwar nicht wissen, in welchem Zusammenhange die Vulkane auf der Erde mit dem über dem ganzen Erdball verbreiteten Phänomen der allmälig erfolgenden Erhebung gewisser Theile und Senkung anderer stehen können; aber gewiss ist es, dass die Höhlungen, welche durch die Ausleerungen der Vulkane auch seit Jahrtausenden bewirkt worden sein können, zu unbedeutend sind, als dass sie bei Erklärung des vorhin erwähnten grossartigen Phänomens in eine Art von Betrachtung gezogen werden könnten. Nachdem es nun ein allgemeineres Aufsehen erregt hat, fängt man an, seine Aufmerksamkeit auf die Seemuscheln noch lebender Arten zu richten, die sich hoch über dem gegenwärtigen Spiegel des Meeres befinden, eingemengt in das Erdlager oben im Lande, als Beweis, dass das Meer in einer früheren Zeit darüber gestanden hat, d. h. dass das Land über den Spiegel des Meeres erhoben worden ist. Solche Beobachtungen sind schon viel früher gemacht worden; aber erst in den letzteren Jahren hat man zu finden geglaubt,

dass die Erhöhung noch im Fortscheriten begriffen sei.

Geröllefluth. Über die von Sefström aufgestellte Meinung, dass über den Erdball eine allgemeine Fluth gegangen sei, die mit dem Wasser grössere und kleinere Steine geführt und den auf der Erdoberfläche verbreiteten Grand gebildet habe, und welche er die Geröllefluth (Jahresb. 1837, S. 393) genannt hat, sind von v. Buch *) einige nicht beistimmende Ansichten geäussert worden; er bemerkt, es sei diess ein allen Thälern gemeinsames Verhältniss, worüber besonders die Schweizer-Thäler eine deutliche Sprache sprächen, und es könne dieses Phänomen nicht von einer so allgemeinen Ursache abgeleitet werden. v. Buch tadelt hart Sefström's Versuch, aus dieser Ansicht wahrscheinliche Schlüsse für die Seefahrer ziehen zu wollen, die dadurch Sandbänke und Untiefen oder tiefes Wasser im Voraus ahnden könnten. — Vielleicht dürfte das Phänomen, ehe Sefström's Ansicht verworfen wird, so zu besehen sein, wie es sich ohne Unterbrechung von der östlichen Seite der Norwegischen Alpen bis zur Ostsee erstreckt, in welcher Breite nicht allein die Seiten der Gebirge und ihre Höhen gerieft sind, sondern wo sich die Riefen auch tief unter der Erdschicht finden, von welcher die Seiten der Gebirge und nördliche Theile bedeckt werden. Dieses Thal ist etwas breit und die gerieften Berge etwas zu hoch, als dass sich daraus mit einiger Wahrscheinlichkeit zeigen könnte, von welcher lokalen Wasser-Ansammlung das dazu

*) Poggendorff's Annal. XLIII. pag. 567.

nöthige Wasser gekommen sein könnte. Fügen wir noch Finnland hinzu, wo sich dieselbe Erscheinung auf dieselbe Weise zeigt, so wird die Thalerstreckung noch breiter. Das Phänomen ist noch zu neu und die Untersuchung desselben noch zu wenig über den Erdball ausgedehnt, als dass Sefström's Ansichten unbedingt angenommen werden könnten, aber das Untersuchte ist viel zu grossartig, als dass es durch v. Buch's Einwurf widerlegt werden könnte. Einige Menschenalter dürften wohl noch darauf hingehen, bevor sich die Beobachtungen darüber so weit ausgebreitet haben werden, dass man mit einer grösseren Zuverlässigkeit eine Erklärung wagen kann, wie es sich zugetragen hat. Diejenigen, welche dieses Phänomen in Betrachtung ziehen, bringen gewöhnlich damit das Vorhandensein jener einzelnen Steinblöcke in Zusammenhang, welche an manchen Orten zerstreut oben auf den Feldern liegen. So hat es auch v. Buch in den angeführten Bemerkungen gemacht. Es verdient hier jedoch angeführt zu werden, dass die Transportirung dieser Steinblöcke an die Stellen, wo sie sich nun befinden, keine Gemeinschaft mit der erwähnten Gerölllefluth hat. Diese losen Steinblöcke liegen oben auf der Erde, wenig darin eingesenkt. Auf der Aussenseite haben sie keine andere Zeichen von Abnutzung, als die, welche darauf von Flechten entstehen. Die dagegen, welche der Gerölllefluth angehören, liegen nicht auf der Oberfläche, sondern in der Grand-Masse selbst; ihre Kanten und flachen Seiten sind abgenutzt, sie sind mehr oder weniger rund oder oval, und zeigen, dass sie einer starken und lange

fortdauernden Abnutzung durch Aneinanderreiben ausgesetzt gewesen sind. Sie kommen selten anders zum Vorschein, als durch Ausgraben. So lange man die oberflächlich liegenden Steinblöcke mit den Geschieben verwechselt, kann man sich keinen deutlichen Begriff von dem Gerölle-Phänomen machen. Die Geologen, welche genauere Kenntniss von diesem Phänomen zu bekommen wünschen, um es dann mit ihren Beobachtungen an anderen Orten zu verfolgen, finden für ihre nächste Betrachtung gewiss keine geeignetere Stelle, als die Seeküste bei und im Norden von Stockholm, wo die abgeschliffene Stossseite des Gebirges der See, und die mit scharfen Kanten versehene, unabgeschliffene andere Seite landeinwärts gekehrt ist, und wo es sich auf das deutlichste zeigt, dass die Richtung der Gerölleflath gerade gegen die Senkung des Landes gegangen ist, das heisst, dass sie von dem Meer über das Land gegangen ist, also in einer Richtung, die ganz im Widerspruche ist mit der, welche die Folge eines schnellen und gewaltsamen Ausbruchs einer lokalen Wasser-Ansammlung sein müsste, ohne grössere und allgemeinere Ursache. — Jeder Platzregen bringt Grus-Åsar in unseren hügeligen Landwegen hervor, aber durch Platzregen können keine Grus-Åsar von 40 bis 50 Fuss Höhe oder darüber und von mehreren Tausend Fuss Länge gebildet werden. Die Ursache muss immer der Wirkung proportional sein.

Erdeis in Nordamerika.

Ich habe im Jahresberichte 1835, S. 385, eines Verhältnisses in nördlichen Theilen von Sibirien angeführt, dass nämlich die Erdtemperatur, auch